This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

Harvard Medical School

[redacted]

Purchased

RECUEIL

DES

TRAVAUX CHIMIQUES

DES

PAYS-BAS

et de la Belgique.

RECUEIL

DES

TRAVAUX CHIMIQUES

DES

PAYS-BAS ET DE LA BELGIQUE

PAR

MM. W. A. VAN DORP, A. P. N. FRANCHIMONT, S. HOOGEWERFF,
E. MULDER, G. J. W. BREMER, J. F. EYKMAN, A. F. HOLLEMAN,
C. A. LOBRY DE BRUYN, L. HENRY et W. SPRING

AVEC LA COLLABORATION DE

MM. L. ARONSTEIN, H. BEHRENS, H. ELION, H. J. HAMBURGER,
J. D. VAN DER PLAATS, P. VAN ROMBURGH, H. P. WIJSMAN Jr., E. COHEN,
W. STORTENBEKER, H. C. WIND, E. BOURGEOIS,
P. HENRY, A. JORISSEN et J. KRUTWIG.

TOME XIX.
(2e Série T. IV).

LEIDE
A. W. SIJTHOFF, Editeur
1900.

LIBRARY OF THE
HARVARD MEDICAL SCHOOL
Purchased
Degrand Fund
26 February
1923

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Le d-sorbose et le l-sorbose (ψ-tagatose) et leur configuration,

PAR *M.M.* C. A. LOBRY DE BRUYN ET W. ALBERDA VAN EKENSTEIN [1]).

La configuration du d-sorbose, découvert par PELOUZE en 1852, n'a pas encore été établie définitivement jusqu'ici. On sait que ce sucre est formé lors de l'oxydation de la sorbite, l'hexite de la Sorbus aucuparia, sous l'influence de certaines moisissures [2]) et que, inversement, d'après les expériences de M.M. VINCENT et DELACHANAL [3]), le sorbose par réduction peut être transformé de nouveau en sorbite.

Quelques idées sur la constitution du sorbose ont été émises déjà. Ce sont d'abord M. E. FISCHER [4]) et M.M. VILLIERS et FAYOLLE [5]) qui ont donné plusieurs arguments en

[1]) Voir le procès-verbal de la séance de l'Académie royale des Sc. d'Amsterdam du 29 Novembre 1899. Pour la littérature, voir E. VON LIPPMANN, Chemie der Zuckerarten. IIe édit., p. 530, e. s.

[2]) PELOUZE, C. R. **34**, 377. FREUND, Mon. **11**, 560.

[3]) C. R. **111**, 51.

[4]) Ber. **27**, 3220.

[5]) C. R. **119**, 75.

faveur de l'opinion que le sorbose est un cétose. M.M. Kiliani et Scheibler [1]), en oxydant le sucre, ont obtenu une petite quantité d'un acide trioxyglutarique, qu'ils ont considéré comme étant sans doute identique à l'acide trioxyglutarique, dérivé de l'arabinose ordinaire; cependant quelques propriétés des deux acides présentent des différences. La conception, que cet oxyde trioxyglutarique serait l'acide dérivé de l'arabinose, n'est pourtant plus admissible, car dans ce cas il faudrait que le sorbose fût identique au l-fructose, ce qui pour plusieurs raisons n'est pas possible. M. E. Fischer était d'opinion que la possibilité n'était pas exclue que la constitution du sorbose fût celle d'un 3-cétose:

$$CH_2OH(CHOH)_2COCHOHCH_2OH$$

et non celle d'un 2-cétose

$$CH_2OH(CHOH)_3COCH_2OH$$ [2]).

Quant à la question de la configuration, il était chose facile, après les travaux de M. E. Fischer sur les sucres et en tenant compte de la transformation par réduction de sorbose en d-sorbite, de construire d'avance les formules seules admissibles. Car, si le sorbose est réellement un cétose, la théorie exige que lors de la réduction, outre de la d-sorbite, il se forme une deuxième héxite simultanément. L'on voit aisément que les seules hexites, dont il pouvait être question, étaient la d-allite, la dulcite et la d-idite; la d-mannite étant exclue.

Les recherches intéressantes de M. G. Bertrand sur la formation des cétoses par oxydation des alcools polyvalents sous l'influence du Bactérium xylinum, B. acéti, etc., en premier lieu la formation de sorbose en partant de la sorbite [3]), ont rendu le sorbose plus facilement accessible. Nous

---

[1]) Ber. **21**, 3276.
[2]) Ber. **27**, 3220.
[3]) Bull. Soc. Ch. **15**, (1896) 627.

nous sommes servis par conséquent de la méthode BERTRAND pour préparer des quantités un peu plus notables de sorbose, dont l'étude nous a occupés depuis 1897. Nous devons à la bienveillance de M. BEYERINCK de Delft les cultures du Bactérium xylinum et les conseils sur la meilleure manière d'opérer [1]). Le rendement en sorbose pur était de 25 à 30 p. 100 au maximum; c'est ainsi que p. e. 200 gr. de sorbite nous ont donné 50 à 60 gr. de sorbose.

Les expériences concluantes, notamment la formation lors de la réduction de la d-idite, simultanément avec la d-sorbite, avaient été achevées déjà il y a deux ans environ; la d-idite fut identifiée sous forme de sa combinaison tribenzalique, qui fut reconnue comme l'antipode optique de la tribenzal-l-idite, préparée en partant de l'acide l-idonique [2]).

Simultanément avec nous M. BERTRAND s'est occupé également de la question de la réduction du sorbose; d'après le procès-verbal de la séance de la société chimique du 11 Mars 1898 [3]) M. BERTRAND a émis l'opinion que „le sorbose devrait „avoir pour formule

$$CH_2OH-CO-\begin{matrix}H\\OH\end{matrix}C-\begin{matrix}OH\\H\end{matrix}C-\begin{matrix}H\\OH\end{matrix}C-CH_2OH.$$

„Par hydrogénation en un milieu acide il donne deux „hexites, séparables à l'état d'éther acétique; l'un est droit „et correspond à la sorbite; l'autre est gauche et doit être „celui de l'idite."

---

[1]) 100 Gr. de sorbite ont été dissous dans un $^1/_2$ L. d'eau; cette solution a été additionnée d'un $^1/_2$ L. d'une décoction de levure, de 2 gr. d'asparagine, de 4 gr. de peptone et de 0.4 gr. de $MgSO_4$ et H_2KPO_4. Dans la solution stérilisée, refroidie le Bact. xyl. fut ensemencé, et le tout abandonné à lui-même à une temp. de 28° à 30° pendant quelques mois, jusqu'à ce que le pouvoir réducteur n'augmentât plus. La liqueur bouillie fut filtrée, évaporée et mise à cristalliser.

Nous avons constaté encore qu'un autre cétose, notamment du fructose, ne s'est pas formé simultanément.

[2]) Ce Rec. 18, 150.

[3]) Bull. 19, (1898) 259.

Ce résultat est celui qui, comme nous venons de le remarquer et comme on le verra plus loin, résulte de nos expériences. La publication ultérieure de M. BERTRAND [1]), qui a trait au passage cité du procès-verbal, ne contient cependant pas de particularités d'où il résulte qu'il a été prouvé, que la seconde hexite est bien réellement de l'idite; autant que nous sachions M. BERTRAND n'est pas encore revenu sur ce point.

La publication de nos résultats a pourtant été remise, parce que l'étude simultanée du ψ-tagatose [un cétose nouveau qui, avec le d-tagatose, avait pris naissance lors de la transformation du galactose sous l'influence des alcalis dilués [2])] rendait de plus en plus probable que ce sucre devait être considéré comme du l-sorbose. C'est pour cette raison que les deux cétoses ont été comparés en ce qui concerne leurs propriétés cristallographiques; il y a un an environ M. VAN LIER, préparateur du laboratoire de M. le prof. SCHROEDER VAN DER KOLK à Delft, a eu l'obligeance de faire cette étude comparative. Le résultat en fut que, à un point de vue cristallographique et optique, les deux cétoses se comportaient identiquement (voir plus bas).

Malgré ce résultat nous hésitions encore dans ce temps-là à tirer la conclusion définitive, que le ψ-tagatose était du l-sorbose. Car, quoique la formation de l-sorbite et de l-idite eût été mise hors doute, nous trouvâmes pourtant également parmi les produits de la réduction une certaine quantité de dulcite et d-talite. De plus, malgré des recristallisations répétées des dizaines de fois, tout aussi bien dans l'eau que dans les alcools méthylique et éthylique plus ou moins dilués, le pouvoir rotatoire, tout en restant constant, n'était pas égal (et opposé) à celui du d-sorbose; la valeur numérique restait constamment de 4° à 5° plus bas. Aussi les cristaux du ψ-tagatose restaient-ils opaques.

---

[1]) Bull. **19**, 347.

[2]) Ce Rec. **16**, 267.

Il fallait donc tâcher d'appliquer d'autres moyens de purification, notamment de préparer des combinaisons cristallisées du cétose, qui permissent la régénération de ce sucre. L'application de l'aniline nous a fait atteindre notre but; en ajoutant de l'aniline (2 parties) à la solution du sucre (1 p.) dans l'alcool méthylique absolu (5 p.), des cristaux limpides et bien formés de ψ-tagatose se déposaient; ceux-ci furent reconnus comme du l-sorbose, tandis que l'alcool-mère contenait du d-tagatose, lié probablement à de l'aniline. Cette combinaison est pourtant très faible, car en évaporant le liquide c'est le d-tagatose pur qui cristallisait et non son anilide. Cette purification prouvait donc qu'un mélange des deux isomères [contenant 10 à 15 p. 100 de d-tagatose] cristallise obstinément ensemble.

Une étude comparative détaillée, dont les particularités vont suivre, a mis hors doute que le ψ-tagatose doit être considéré comme l'antipode du sorbose ordinaire, donc comme du l-sorbose [1]).

En faisant évaporer une solution aqueuse d'un mélange de poids égaux des deux sucres, on obtient des cristaux bien formés d'une combinaison racémique.

Les points de fusion des deux cétoses [dépendant de la vitesse du chauffage] sont égaux et à env. 154°, celui de la combinaison racémique est également à environ 154°. Les poids spécifiques, qui ont été déterminés d'après la méthode à suspension dans un mélange de chloroforme et de bromoforme, sont identiques; nous avons trouvé 1.612 à 17° [2]). Celui de la combinaison racémique [3]), déterminé simultanément, est plus élevé, à savoir 1.638.

---

[1]) Il va sans dire que quelques nombres et données, contenus dans la note antérieure (ce Rec. 16, 267), notamment ceux qui ont trait à l'osazone et au pouvoir rotatoire, sont à substituer par les valeurs plus exactes obtenues avec le sucre pur.

[2]) Pelouze donne le nombre de 1.654.

[3]) La possibilité n'est pas exclue qu'il s'agit ici de cristaux mixtes des deux antipodes.

Le poids moléculaire du l-sorbose a été déterminé par la méthode cryoscopique. Une solution de 0.5182 gr. dans 25 cM³. d'eau a donné un abaissement du point de congélation de 0°.212; ce résultat correspond à un poids moléculaire de 177.5 [calculé pour $C_6H_{12}O_6$ 180).

Les solubilités dans l'eau et dans les alcools méthylique et éthylique sont égales.

10 cM³. de la solution saturée à 17° contiennent:

	eau	alc. méth. abs.	alc. éthyl. abs.
d-sorbose	5.5 gr.	0.130 gr.	0.025 gr.
l-sorbose	5.58 „	0.132 „	0.026 „

Le pouvoir rotatoire a été déterminé avec des solutions de 4 et de 1 p. 100 à 17°.

$\alpha_{[D]}$ du d-sorbose; sol. de 4 p. 100 = — 42°.7; sol. de 1 p. 100 = — 40°.3.

$\alpha_{[D]}$ du l-sorbose; sol. de 4 p. 100 = + 42°.3; sol. de 1 p. 100 + 40°.1.

Nous avons remarqué déjà, que nous devons une étude cristallographique comparative à la bienveillance de M. R. van Lier de Delft, ce dont nous le remercions. Pour le d-sorbose il avait été établi déjà, que les cristaux appartiennent au système rhombique.

Voici le résultat des déterminations comparatives de M. van Lier.

„Système cristallographique des deux sorboses: rhombique. L'index de réfraction maximal est situé entre 1.57 et 1.56; les deux autres indices entre 1.55 et 1.54.

Le caractère optique est positif.

La dispersion des rayons rouges est plus petite que celle des rayons violets. Optiquement les deux sorboses sont identiques."

Les deux sorbosazones, purifiées par recristallisation dans l'eau bouillante [1]), ont le même point de fusion, la même solubilité et un pouvoir rotatoire spécifique égal mais inverse. La l-gulosazone, préparée en partant du l-gulose, est identique à la l-sorbosazone [2]).

	point de fusion.	$[\alpha]_D$ sol. méth. alc. de 0.4 p. 100.	10 cM.³ d'une solut. contiennent		
			eau, 100°	alc. méth. 17°	alc. éth. 17°
d-sorbose.	151°	— 6°	22 m.gr.	170 m.gr.	102 m.gr.
l-sorbose	150°	+ 6°	23 „	168 „	100 „
l-gulose	150°	+ 6°	24 „	172 „	104 „

Le l-sorbose, traité d'après M. E. Fischer avec de l'alcool méthylique contenant 1 à 2 p. 100 d'acide chlorhydrique gazeux, a donné la méthyl-l-sorboside cristallisée, avec un point de fusion de 119° et un $[\alpha]_D = + 88°.5$ de la solution aqueuse; M. Fischer donne un point de fusion de 120°—122° et un $[\alpha]_D = - 88°.5$.

La réduction des deux cétoses au moyen d'amalgame de sodium a été effectuée en solution aqueuse, maintenue très peu alcaline et refroidie par de la glace, afin d'éviter autant que possible une action transformatrice des alcalis en excès. Le flacon fut remué constamment par un moteur à gaz. La réduction achevée, les hexites ont été séparées du sulfate de sodium au moyen d'alcool; le mélange des hexites fut agité avec le poids égal de benzaldéhyde et le volume égal d'acide sulfurique à 50 p. 100 ou d'acide chlorhydrique concentré. Les combinaisons benzaliques cristallisées, filtrées

[1]) La recristallisation des osazones dans l'alcool, employé antérieurement, nous a donné des substances moins pures que celles qui sont obtenues dans l'eau bouillante.

[2]) La note chez von Lippmann, „Chemie der Zuckerarten" p. 534, que la sorbosazone n'est pas identique à la gulosazone, est, selon une communication particulière de l'auteur, une erreur.

et lavées à l'alcool, furent recristallisées dans de l'acétone. L'application de ce dissolvant permit de séparer la dibenzal-d-sorbite, qui y est très soluble, d'avec la tribenzal-d-idite, qui est de beaucoup moins soluble [1]). La comparaison des propriétés de cette dernière substance a démontré, qu'elle possédait les mêmes propriétés [point de fusion, solubilités, rotation égale mais inverse] que son antipode la tribenzal-l-idite, préparée en partant de l'acide l-idonique.

Les deux hexites ont également été transformées dans les combinaisons formaliques d'après la méthode de M. Tollens, en ajoutant une quantité de formaline, contenant un peu plus de trois mol. de formaldéhyde et deux fois le poids en acide chlorhydrique concentré. Après saturation avec de l'acide chlorhydrique gazeux, le tout fut chauffé pendant environ 10 min. au bain-marie bouillant, puis refroidi et évaporé dans un exsiccateur vide, contenant de l'acide sulfurique et de la chaux. Le résidu cristallin brun fut traité par de l'alcool bouillant; la triformalidite étant très peu soluble, on peut la séparer aisément de la triformalsorbite. La première est purifiée par recristallisation dans le chloroforme, la seconde dans l'alcool.

Triformal-d-sorbite: p. d. fus. $\pm$ 202°, $[\alpha]_D = -30°$ (sol. méth. alc. de 0.4 p. 100).
Triformal-d-idite: p. d. fus. $\pm$ 262°, $[\alpha]_D = -8°$ (sol. chlorof. de 0.2 p. 100).

La réduction du l-sorbose a été effectuée de la même façon, et le mélange des deux hexites transformé dans les combinaisons benzaliques et formaliques. La dibenzal-l-sorbite

---

[1]) L'application de l'acide chlorhydrique au lieu de l'acide sulfurique fait naître une combinaison tribenzalique de la sorbite, inconnue jusqu'ici. La formation de cette substance, beaucoup moins soluble que la combinaison dibenzalique, nous a gênés quelque temps, jusqu'à ce qu'une expérience spéciale avec de la sorbite pure le rendît clair de quoi il s'agissait. L'on connaît par conséquent une mono —, di — et tribenzalsorbite; ce Rec. **18**, 150.

a été reconnue comme l'antipode de la dibenzal-d-sorbite ($[\alpha]_D = -28°$, p. d. f. $= 160°$); la tribenzal-l-idite comme identique à la combinaison, préparée de l'acide l-idonique (ce Rec. **18**, 150). Les deux sorbites ont été obtenues à l'état pur, cristallisé, par décomposition des combinaisons benzaliques au moyen d'acide sulfurique dilué bouillant [1]). Il en est ainsi de la l-idite, connue jusqu'ici seulement sous forme de sirop; elle donne des cristaux durs, très hygroscopiques. Nous tâcherons encore d'obtenir la d-idite à l'état solide.

Les combinaisons formaliques de la l-sorbite et de la l-idite sont les antipodes des combinaisons analogues que nous venons de mentionner; elles ont été préparées et purifiées de la manière indiquée; les $[\alpha]_D$ sont resp. de $+ 36°$ et de $+ 8°$, les points de fusion de $\pm 203°$ et de $\pm 262°$.

Les résultats obtenus, notamment la formation simultanée de d-sorbite et de d-idite en partant du sorbose ordinaire, et de l-sorbite et de l-idite par réduction du cétose nommé autrefois ψ-tagatose, permettent de tirer les conclusions:

1°. que la configuration du d-sorbose est représentée par la formule: $CH_2OH-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-CO-CH_2OH$;

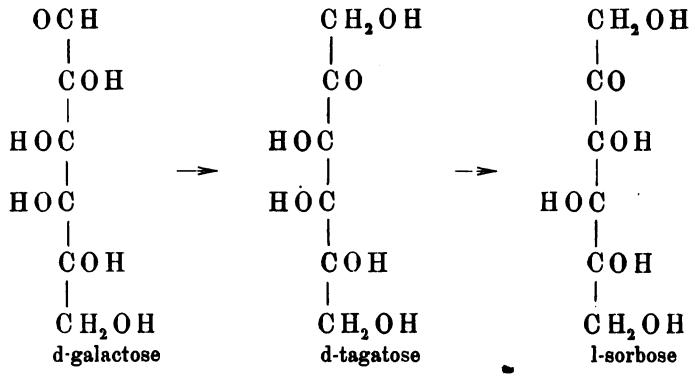
2°. que le ψ-tagatose doit être considéré dès à présent comme du l-sorbose, avec la configuration: $CH_2OH-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-CO-CH_2OH$. L'identité de son osazone avec celle du l-gulose est conforme à cette conception.

La formation, sous l'influence des alcalis, de l-sorbose en partant du d-galactose est le premier exemple de la transi-

---

[1]) E. Fischer et Stahel Ber. **24**, 2144.

tion directe de la série de la dulcite des hexoses en celle de la mannite. La meilleure manière de représenter cette transition est celle d'après laquelle le d-tagatose, signalé déjà par nous comme un des produits de transformation du d-galactose [1]), est considéré comme produit intermédiaire; le OH et le H, liés à l'atome de carbone 3 subiraient alors une transposition intramoléculaire.



Le fait, que le l-sorbose (ψ-tagatose) est retransformé en partie sous l'influence des alcalis en d-galactose [2]) [observation qui a été constatée de nouveau en partant du l-sorbose tout à fait pur], demande comme conclusion évidente que le sorbose ordinaire doit faire naître avec des alcalis e. a. du l-galactose. L'expérience a prouvé qu'il en est réellement ainsi; d'abord nous avons réussi à obtenir du sucre, transformé par un alcali, une très petite quantité d'une méthylphénylhydrazone cristallisée qui ressemblait à celle obtenue en partant du galactose [3]); ensuite, et ceci est une preuve décisive, nous avons obtenu par oxydation au moyen d'acide nitrique une très petite quantité d'acide mucique cristallisé (point de fusion 210°).

La théorie de la transformation des sucres sous l'influence

---

[1]) Ce Rec. **18**, 265.
[2]) Ce Rec. **16**, 267.
[3]) Ce Rec. **15**, 225.

des alcalis dilués prévoit encore, qu'il doit être possible d'obtenir les guloses et les idoses en partant des deux sorboses, tout aussi bien que le d-fructose donne le d-glucose et le d-mannose. Il est également probable que le d-sorbose fera naître un peu de l-tagatose. Nous allons nous occuper bientôt de l'étude de ces questions.

L'on connaît dès à présent les séries suivantes de trois hexoses (deux aldoses et un cétose) qui donnent la même osazone:

d- et l-glucose, — fructose et — mannose;
d- et l-gulose, — sorbose et — idose;
d-galactose, — tagatose [1]) et — talose.

Nous avons repris, déjà depuis quelques mois, l'étude sur la formation d'un nouveau cétose lors de la transformation réciproque de glucose, mannose et fructose sous l'influence des alcalis dilués, cétose dont nous avions obtenu déjà une osazone et que nous avons nommé provisoirement ψ-fructose [2]).

Nous apportons tous nos remerciements à M.M. de Beuk, Steenmeyer, Schut, Hauer et Kasteele qui nous ont prêté leur précieux concours.

Amsterdam, Décembre 1899.

---

[1]) Quelques observations sur la réduction du d-tagatose en sorbite et talite seront publiées prochainement.

[2]) Ce Rec. **16**, 728.

Communication du Laboratoire microchimique de l'Ecole polytechnique de Delft.

La forme cristalline de l'Indigo,

PAR *M.* P. KLEY.

Nous venons de déterminer la forme des cristaux de l'indigotine, à laquelle se rattache intimement celle de l'indirubine. Les cristaux examinés ont été obtenus de deux manières, savoir:

1°. par la sublimation d'indigo du commerce d'après la méthode indiquée par le musée colonial de Harlem [1]).
2°. par la cristallisation lente d'une solution d'indigotine dans de l'aniline bouillante.

La sublimation a eu lieu de la manière suivante: on met un peu d'indigo sur un verre de montre, dessus, pour refroidir les vapeurs, une toile de cuivre à mailles très serrées, et puis un autre verre de montre pour recueillir le sublimé. Le tout, fixé dans une paire de pincettes, est chauffé sur un bain de sable, au-dessus duquel on place un couvercle de fer, pour éviter un refroidissement trop rapide.

---

[1]) Bulletin van het Koloniaal Museum te Haarlem N°. 20. April 1899. „Verslag der Indigo onderzoekingen", door J. E. TULLEKEN.

Au bout d'environ cinq minutes le verre de montre supérieur, contenant principalement de l'indirubine et des corps étrangers, est enlevé et remplacé par un autre. Environ dix minutes plus tard on trouve les cristaux désirés sur la toile de cuivre. Pour obtenir la coupe transversale, les cristaux les mieux développés, triés à l'aide d'une loupe, furent placés au moyen d'une matière collante dans de la moëlle de sureau et coupés avec un rasoir.

C'est ainsi qu'on obtint un certain nombre de coupes, prises partout dans le cristal et qu'on put examiner séparément.

Les cristaux employés à cet effet avaient 1 cM. de long sur 0.5 m.M. de large.

Les sommets de ces cristaux, restés intacts, furent posés sur une aiguille pour compléter la détermination. Afin de rendre cette aiguille collante, elle fut plongée dans une solution benzinique de baume de Canada. La benzine s'évapore et il reste une couche très mince du baume.

Pour les observations microscopiques cette aiguille fut fixée sur un support, de façon à pouvoir être tournée en tous sens et examinée de tous les côtés, avec un grossissement de $\pm$ 30.

Cette méthode si simple peut en bien des cas remplacer la „table de Fédorow", tant soit peu coûteuse.

La coupe transversale montre les formes suivantes.

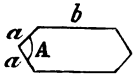


Fig. 1.

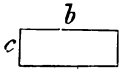


Fig. 2.

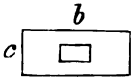


Fig. 3.

$a = \infty P$
$b = \infty \breve{P} \infty$
$c = \infty \bar{P} \infty$

L'angle A $= 90°$.

Les sommets très nettement développés de ces cristaux montraient les formes suivantes:

Fig. 4.

Fig. 6.

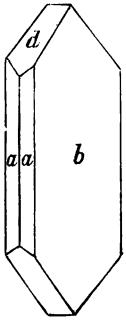
Fig. 5.

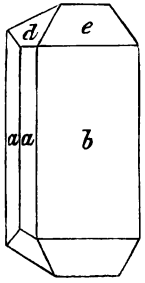
La fig. 4 représente le sommet du cristal, dont la coupe transversale est reproduite par 1; *a* indique dans les deux figures des facettes latérales correspondantes.

Il en résulte que *f* doit être un macrodôme et le brachydôme *e* s'y joint évidemment.

La figure 4 représente une pyramide *d* bien développée; dans 5 on trouve un pinakoide avec un macrodôme.

De ce que nous venons de dire il résulte que les formes les plus ordinaires sont:





$a = \infty P.$
$b = \infty \breve{P} \infty.$
$d = m \bar{P} \infty.$
$e = m \breve{P} \infty.$

La fig. 3 montre une cavité non-interrompue et parfaitement rectangle, qui se retrouvait dans plusieurs cristaux.

a est souvent remplacé par *c*, et *f* quelquefois par *d*.

La supposition qui nous avons affaire à une forme rhombique se trouve confirmée par des cristaux obtenus d'une solution dans de l'aniline.

A ces cristaux on pouvait observer les formes suivantes:

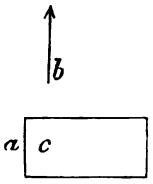


Fig. 7.

$a = \infty P.$
$b = 0 P.$
$c = \infty \breve{P} \infty.$

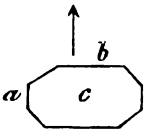


Fig. 8.

$a = \infty P.$
$b = 0 P.$
$c = \infty \breve{P} \infty.$
$d = m \bar{P} \infty.$

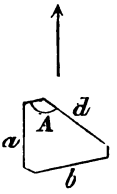


Fig. 9.

$a = \infty P.$
$b = 0 P.$
$c = \infty \breve{P} \infty.$
$d = m \bar{P} \infty.$
$\angle A = 137°.$

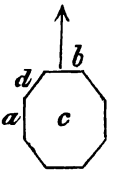


Fig. 10.

$a = \infty P.$
$b = 0 P.$
$c = \infty \breve{P} \infty.$
$d = m \bar{P} \infty.$

Fig. 11.

$a = \infty P.$
$b = 0 P.$
$c = \infty \breve{P} \infty.$

Fig. 12.

$a = \infty P.$
$b = 0 P.$
$c = \infty \breve{P} \infty.$
$\angle A = 137°.$

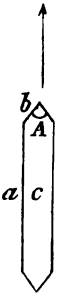


Fig. 13.

$a = \infty P.$
$b = 0 P.$
$c = \infty \breve{P} \infty.$
$\angle A = 137°.$

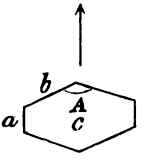


Fig. 14.

$a = \infty P.$
$b = 0 P.$
$c = \infty \breve{P} \infty.$
$\angle A = 137°.$

Si l'on considère que la direction de la flèche indique la direction de l'extinction et que ni la fig. 8, ni la fig. 10 ne montre la croix noire des axes d'élasticité, les diverses formes sous lesquelles se présente l'indigotine obtenue de l'aniline sont suffisamment expliquées.

L'angle de l'extinction est toujours zéro; ceci, ainsi que la forme des cristaux obtenus par la sublimation, indique le système rhombique. Tous les cristaux ont un dichroïsme très fort, aussi indiqué par la flèche.

Impossible de faire les coupes transversales des cristaux assez minces pourqu'elles montrassent la croix noire, les cristaux étant trop mous ou plutôt trop plastiques.

Quant à la forme cristalline de l'indirubine, les solutions ont fourni des cristaux, dont la forme était identique à celles des figures 10, 11 et 13, de sorte que ceux-ci indiquent de même le système rhombique.

Delft, Oct. 1899.

Sur quelques dérivés des acides pyrotartrique et glutarique,

PAR *M.* P. A. MEERBURG HZN.

Rectification.

Dans ma communication [1]) „Sur quelques dérivés de l'acide pyrotartrique (méthyle-succinique) et de son isomère l'acide glutarique" j'ai indiqué comme point de fusion de la méthylamide pyrotartrique, obtenue par l'action de la monométhylamine sur l'éther méthylique ou sur le chlorure de cet acide, 164°—165°, tandis que je croyais que M. LOUIS HENRY avait trouvé en 1885 113°—115°.

M. HENRY m'a fait observer que jamais il ne s'est occupé de ce corps et que c'est une erreur de M. BEILSTEIN [2]) de lui attribuer les dérivés amidiques de l'acide méthyle-succinique. En effet M. HENRY [3]) n'a pas préparé les dérivés de l'acide pyrotartrique (méthyle-succinique), mais ceux de l'acide pyrotartrique normal (glutarique). Je regrette d'avoir été induit en erreur par la citation inexacte de M. BEILSTEIN, et d'avoir imputé à M. LOUIS HENRY une faute qu'il n'a pas commise.

C'est la seconde fois que M. HENRY est la victime de cette

---

[1]) Ce Rec. 18, p. 368 et s.

[2]) Handbuch 3e édit. T. I, p. 1385.

[3]) Compt. rend. 100, p. 946.

même inexacte citation de BEILSTEIN. WEIDEL et ROITHNER [1]) préparèrent l'amide de l'acide pyrotartrique (méthyle-succinique) et trouvèrent comme point de fusion 225°. Eux aussi ils croyaient d'après BEILSTEIN [2]), que M. HENRY avait déjà préparé ce corps et trouvé 175°. M. HENRY [3]) signala cette erreur et déclara avoir préparé le dérivé de l'acide pyrotartrique normal (glutarique) et non celui de l'acide méthylesuccinique; ainsi qu'il ressort clairement de la lecture du mémoire original [4]).

Dans la liste p. 375 de ma communication il faudra encore changer le point de fusion de l'amide de l'acide méthylesuccinique de 175° en 225° [5]).

Ce changement n'a du reste aucune influence sur les considérations qui suivent.

Leyde, Janvier 1900.

---

[1]) Monatshefte 18, p. 185.

[2]) l. c.

[3]) Bullet. de Acad. roy. de Belg. 3e Série, T. 32, N°. 7, p. 39—42 (1896).

[4]) l. c.

[5]) WEIDEL et ROITHNER l. c.

Contribution à la connaissance de la réaction de Friedel et Crafts.

PAR *M.* J. BOESEKEN.

La synthèse de FRIEDEL et CRAFTS, quoique d'une fécondité inouïe et appliquée à la formation de très différents produits, n'est pas encore suffisamment éclaircie; c'est surtout le rôle que joue le chlorure d'aluminium qui est très obscur.

L'interprétation de M. FRIEDEL lui-même, s'appuyant sur l'existence de produits intermédiaires comme $C_6H_5AlCl_2$, fut abandonnée pour celle de M. GUSTAVSON, qui attribuait la condensation à la formation de produits d'addition du chlorure d'aluminium avec trois molécules de benzène, — produits qui ont été analysés et qui sont très facilement attaqués par les chlorures alkyliques [1]). La réaction (selon M. GUSTAVSON) doit donc être représentée par l'équation

$$AlCl_3 . 3C_6H_6 + 3RCl = 3HCl + AlCl_3 . C_6H_5R$$

(R = radical quelconque).

Contre l'interpétation de M. FRIEDEL plaide décidément le fait, qu'une combinaison du type $C_6H_5 . AlCl_2$ n'a jamais été isolée. Mais contre celle de M. GUSTAVSON aussi il y a de graves objections.

---

[1]) D. Ch. G. XII p. 853; XIII p. 157; XVI p. 784; XXIII p. 767 (extr.)

A. Les produits d'addition ($AlCl_3 . 3C_6H_6$) ne se forment pas quand les composants sont parfaitement secs [1]); un peu d'eau est donc favorable, cependant pour obtenir de bons résultats avec la réaction de Friedel elle-même, il faut éviter soigneusement l'humidité.

B. Selon l'équation de M. Gustavson (voir ci-dessus) une molécule de chlorure d'aluminium suffirait sur trois molécules du carbure et du chlorure organique. — Il est prouvé au contraire que, dans plusieurs cas, une molécule du chlorure métallique ne condense qu'une molécule du carbure avec une molécule du chlorure organique.

Les deux interprétations nommées se basent sur la considération, que le benzène (ou ses dérivés) serait le point d'attaque du chlorure d'aluminium. Par les faits décrits dans ce mémoire je crois avoir prouvé au contraire que celui-ci se combine en premier lieu avec le chlorure organique. Cette opinion est confirmée par la découverte de la combinaison moléculaire du chlorure d'aluminium avec le chlorure de benzoyle [2]), qui a lieu sous dégagement de chaleur et sans l'aide de l'humidité. Il est évident que, quand le chlorure d'aluminium est en contact avec un mélange sec de ce chlorure-ci et d'un carbure, il se combinera avec le premier.

Pour vérifier les indications de M. Perrier j'ai mis en contact une molécule de C_6H_5COCl, diluée avec du sulfure de carbone pur et sec et une molécule de $AlCl_3$. Ce dernier se dissout sous dégagement de chaleur (un excès reste inaltéré), et après quelque temps il se forme des cristaux luisants, très sensibles à l'humidité. Pour l'analyse les cristaux ont été exprimés entre du papier buvard sec, puis pesés dans un petit verre avec de l'eau, dont le poids est connu.

Le chlore a été déterminé selon M. Volhard, l'aluminium à l'état d'oxyde.

---

[1]) Friedel et Crafts, Ann. Ch. et Ph. (6) XIV p. 467.

[2]) G. Perrier, C. R. 1893.

1.0360 grammes donnèrent Al_2O_3 0.1875 gr. = 0.0992 gr. Al.
0.8344 „ exigèrent 121 c.c. $^1/_{10}$ N. $AgAzO_3$ = 0.4295 Cl.

Trouvé:		Calculé pour $C_6H_5COCl.AlCl_3$:
9.6	Al	9.8
51.6	Cl	51.8

M. Perrier a déjà montré que ce produit est attaqué par quelques carbures aromatiques sous dégagement d'acide chlorhydrique, et qu'on peut obtenir ainsi des cétones de la même manière que si l'on ajoutait le chlorure d'aluminium au mélange du chlorure de benzoyle et du carbure.

J'ai étudié cette réaction de plus près.

Une molécule de la combinaison $C_6H_5COCl.AlCl_3$ (5.5 grammes) fut mise en contact avec une solution d'une molécule de benzène (1.6 grammes) dans le sulfure de carbone, en prenant soin que l'acide chlorhydrique fût recueilli et déterminé en titrant.

Trois expériences différentes m'ont donné au lieu d'une molécule 0.98, 0.97 et 0.98 mol.

Le résidu ne donne plus rien avec un excès de benzène.

Il est donc probable que cette réaction pourrait être exprimée par l'équation:

$$C_6H_5COCl.AlCl_3 + C_6H_6 = C_6H_5COC_6H_5.AlCl_3 + HCl.$$

Pour prouver cette probabilité, il fallait isoler le produit $C_6H_5COC_6H_5AlCl_3$. Dans ce but j'ai maintenu à environ 30° et à pression réduite la solution dans le sulfure de carbone après le dégagement de l'acide chlorhydrique (voir ci-dessus), jusqu'à ce que le dissolvant et l'excès du benzène fussent éloignés.

Le résidu était une huile épaisse plus ou moins colorée qui, après quelques jours, se prit en masse en gros cristaux. Ils furent recristallisés dans du sulfure de carbone parfaitement sec; alors ils sont légèrement jaunes et extrêmement sensibles à l'humidité de l'air.

Analysés de la manière décrite je trouvai:

0.5776 gr. donnèrent 0.0843 gr. Al_2O_3 = 0.0463 gr. Al.
0.9482 „ exigèrent 89 c.c. $^1/_{10}$ N. $AgAzO_3$ = 0.3159 gr. Cl.

Trouvé:		Calculé pour $C_6H_5COC_6H_5.AlCl_3$:
8.0	Al	8.5
33.3	Cl	33.7

Ce produit donne quantitativement avec de l'eau la benzophénone.

Pour ce cas particulier nous avons donc bien prouvé que la réaction de Friedel et Crafts parcourt les trois phases:

A: $C_6H_5COCl + AlCl_3 = C_6H_5COCl.AlCl_3$.
B: $C_6H_5COCl.AlCl_3 + C_6H_6 = C_6H_5COC_6H_5.AlCl_3. + HCl$.
C: $C_6H_5COC_6H_5.AlCl_3 + nH_2O = C_6H_5COC_6H_5 + AlCl_3.nH_2O$.

Il restait à prouver que ce mécanisme est général, ce qui a été effectué d'abord pour les cétones purement aromatiques.

J'ai mis en contact une molécule du produit $C_6H_5COCl.AlCl_3$ respectivement avec le toluène et l'anisol, en solution sulfocarbonique. L'acide chlorhydrique dégagé s'élevait comme ci-dessus à à peu près une molécule.

Après évaporation du sulfure de carbone dans le vide j'ai scellé à la lampe les matras contenant le résidu. Le produit $C_6H_5.CO.C_6H_4CH_3.AlCl_3$ cristallisa après quelques jours et fut analysé.

0.8513 gr. donnèrent 0.1239 gr. Al_2O_3 = 0.0656 gr. Al.
0.3992 „ exigèrent 36.3 c.c. $^1/_{10}$ N. $AgAzO_3$ = 0.1289 gr. Cl.

Trouvé:		Calculé pour $C_6H_5COC_6H_4CH_3AlCl_3$:
7.7	Al	8.2
32.3	Cl	32.3

Le produit $C_6H_5COC_6H_4OCH_3.AlCl_3$, obtenu de la manière indiquée, ne voulant pas cristalliser, même après

quelques semaines, je l'ai préparé de la cétone $C_6H_5 - CO - C_6H_4OCH_3$ et du chlorure d'aluminium. En semant un cristal de cette combinaison dans l'huile jaunâtre, celle-ci ne tarda pas à se prendre en masse.

0.4972 gr. donnèrent 0.0694 gr. $Al_2O_3 = 0.0367$ gr. Al.
0.8320 „ exigèrent 71 c.c. $^1/_{10}$ N. $AgAzO_3 = 0.2521$ gr. Cl.

Trouvé;	Calculé pour $C_6H_5 . CO . C_6H_4OCH_3 . AlCl_3$	
7.4	Al	7.8
30.3	Cl	30.8

Les cétones $C_6H_5 . CO . C_6H_5$, point de fusion 48°; $C_6H_5 . CO . C_6H_4CH_3$ p. d. f. 58°; $C_6H_5 . CO . C_6H_4OCH_3$ p. d. f. 63°, sont obtenues avec un rendement théorique.

La même réaction a encore été étudiée avec les chlorures des acides m. et p. nitrobenzoïques et de l'acide phénylsulfonique.

Dans le cas du chlorure de l'acide m. nitrobenzoïque j'ai pris comme diluant le chloroforme (à basse température ce dernier n'est pas attaqué par le chlorure d'aluminium).

Les trois produits d'addition, qui se forment sous dégagement de chaleur, sont cristallisés; ils se décomposent à environ 110°; ils sont si sensibles à l'humidité, qu'on ne peut pas les conserver dans un exsiccateur sur de l'acide sulfurique concentré. Quand on les porte à l'air humide, ils se boursouflent immédiatement. Pour l'analyse j'ai suivi la méthode indiquée; seulement il est nécessaire de faire bouillir quelque temps avec de la potasse pour décomposer totalement les chlorures d'acide.

Voici les analyses:

m. $AzO_2 . C_6H_4 . COCl . AlCl_3$.

0.4009 gr. donnèrent 0.0647 gr. $Al_2O_3 = 0.0341$ gr. Al.
0.6281 „ exigèrent 77 c.c. $^1/_{10}$ N. $AgAzO_3 = 0.2734$ gr. Cl.

Trouvé:		Calculé:
8.5	Al	8.5
43.5	Cl	44.5

p. $AzO_2 . C_6H_4 . COCl . AlCl_3$.

0.9144 gr. donnèrent 0.1431 gr. Al_2O_3 = 0.0757 gr. Al.
0.3888 „ exigèrent 48.2 c.c. $^1/_{10}$ N. $AgAzO_3$ = 0.1711 gr. Cl.

Trouvé:		Calculé:
8.3	Al	8.5
44.0	Cl	44.5

$C_6H_5 . SO_2Cl . AlCl_3$.

0.4430 gr. donnèrent 0.0736 gr. Al_2O_3 = 0.0390 gr. Al.
0.3197 „ exigèrent 41.2 c.c. $^1/_{10}$ N. $AgAzO_3$ = 0.1463 gr. Cl.

Trouvé:		Calculé:
8.8	Al	8.7
45.8	Cl	45.8

Ensuite j'ai mis ces combinaisons en contact respectivement avec du benzène, du toluène et de l'anisol, pour réaliser la phase B de la réaction (voir ci-dessus), c'est à dire pour obtenir les produits $AzO_2C_6H_4COC_6H_5 . AlCl_3$, etc.

La préparation de ces corps est toujours la même: on met en contact une molécule de la combinaison R—COCl. $AlCl_3$ avec une molécule du carbure, dilué avec du sulfure de carbone, puis on évapore le dissolvant dans le vide et enfin on laisse cristalliser. C'est pour cette raison que je donne ici simplement le résultat des analyses. Les dérivés nitro sont jaunes.

m. $AzO_2 . C_6H_4 . CO . C_6H_5 . AlCl_3$.

1.0117 gr. donnèrent 0.1376 gr. Al_2O_3 = 0.0729 gr. Al.
0.3482 „ exigèrent 29.0 c.c. $^1/_{10}$ N. $AgAzO_3$ ≐ 0.1030 gr. Cl.

Trouvé:		Calculé:
7.3	Al	7.5
29.6	Cl	29.6

m. $AzO_2 . C_6H_4 . CO . C_6H_4CH_3 . AlCl_3$.

0.5504 gr. donnèrent 0.0790 gr. Al_2O_3 = 0.0418 gr. Al.
0.4156 „ exigèrent 33.2 c. c. $^1/_{10}$ N. $AgAzO_3$ = 0.1179 gr. Cl.

Trouvé:		Calculé:
7.6	Al	7.2
28.4	Cl	28.5

m. $AzO_2 . C_6H_4 . CO . C_6H_4OCH_3 . AlCl_3$.

0.7116 gr. donnèrent 0.0941 gr. Al_2O_3 = 0.0499 gr. Al.
0.5829 „ exigèrent 43.6 c. c. $^1/_{10}$ N. $AgAzO_3$ = 0.1548 gr. Cl.

Trouvé:		Calculé:
7.0	Al	6.9
26.6	Cl	27.3

p. $AzO_2 . C_6H_4 . CO . C_6H_5 . AlCl_3$.

0.7272 gr. donnèrent 0.1014 gr. Al_2O_3 = 0.0538 gr. Al.
0.6814 „ exigèrent 55.8 c. c. $^1/_{10}$ N. $AgAzO_3$ = 0.1981 gr. Cl.

Trouvé:		Calculé:
7.4	Al	7.5
29.1	Cl	29.6

p. $AzO_2 . C_6H_4 . CO . C_6H_4CH_3 . AlCl_3$ [1]).

0.4681 gr. donnèrent 0.0620 gr. Al_2O_3 = 0.0340 gr. Al.
0.4681 „ exigèrent 37 c. c. $^1/_{10}$ N. $AgAzO_3$ = 0.1314 gr. Cl.

Trouvé:		Calculé:
7.3	Al	7.2
28.1	Cl	28.5

p. $AzO_2 . C_6H_4 . CO . C_6H_4OCH_3 . AlCl_3$.

1.3621 gr. donnèrent 0.1752 gr. Al_2O_3 = 0.0926 gr. Al.
0.4033 „ exigèrent 30.6 c. c. $^1/_{10}$ N. $AgAzO_3$ = 0.1086 gr. Cl.

Trouvé:		Calculé:
6.8	Al	6.9
26.9	Cl	27.3

$C_6H_5 . SO_2 . C_6H_5 . AlCl_3$.

0.6900 gr. donnèrent 0.1043 gr. Al_2O_3 = 0.0552 gr. Al.
0.5178 „ exigèrent 43.8 c. c. $^1/_{10}$ N. $AgAzO_3$ = 0.1555 gr. Cl.

Trouvé:		Calculé:
8.0	Al	8.0
30.0	Cl	30.3

$C_6H_5 . SO_2 . C_6H_4CH_3 . AlCl_3$.

0.2994 gr. donnèrent 0.0452 gr. Al_2O_3 = 0.0239 gr. Al.
0.7308 „ exigèrent 59.2 c. c. $^1/_{10}$ N. $AgAzO_3$ = 0.2102 gr. Cl.

Trouvé:		Calculé:
7.9	Al	7.4
28.7	Cl	29.1

---

[1]) Dans ce cas j'avais pris pour le dosage de l'aluminium une partie aliquote du liquide, dans lequel l'aluminium est dissous sous forme d'aluminate. Cette solution fut précipitée par l'acide carbonique, le $Al(OH)_3$ fut filtré, puis calciné.

$C_6H_5 . SO_2 . C_6H_4OCH_3 . AlCl_3$ (ce corps cristallisa très difficilement).

0.8934 gr. donnèrent 0.1181 gr. $Al_2O_3 = 0.0625$ gr. Al.
1.0088 „ exigèrent 75.6 c. c. $^1/_{10}$ N. $AgAzO_3 = 0.2684$ gr. Cl.

Trouvé:		Calculé:
7.0	Al	7.1
26.6	Cl	27.9

Les cétones et les sulfones sont obtenues parfaitement pures en décomposant les produits décrits avec de l'alcool de 80 p. 100 bouillant jusqu'à dissolution, puis en laissant refroidir lentement; après quoi on lave avec de l'alcool. Le sulfone $C_6H_5 — SO_2 — C_6H_4OCH_3$ n'étant pas encore connu, j'en donne ici l'analyse. Il se dépose en beaux cristaux fondant à 81°.

0.2150 gr. donnèrent CO_2 0.496 gr., H_2O 0.092 gr.

Trouvé:	Calculé pour $C_6H_5SO_2C_6H_4OCH_3$
C = 62.9	62.9
H = 4.8	4.8

Dans le cas de la synthèse des cétones (et sulfones) purement aromatiques nous pouvons donc conclure, que la réaction de Friedel et Crafts doit être représentée par les trois phases:

$$R — COCl + AlCl_3 = R — COCl — AlCl_3$$

$$R — COCl — AlCl_3 + \text{Carbure aromatique (ou dérivé)} = R — CO — R_1 — AlCl_3 + HCl$$

$$R — CO — R_1 — AlCl_3 + nH_2O = R — CO — R_1 + AlCl_3\, nH_2O.$$

(*A suivre.*)

Assen, Juin-Déc. 1899.

Laboratoire chimique de l'École secondaire.

Les composés de l'oxyde de carbone avec le fer et leur importance dans la technique du gaz à l'eau,

PAR *M.M.* M. VAN BREUKELEVEEN ET A. TER HORST.

Parmi les composés, que l'oxyde de carbone forme avec les métaux, ceux avec le fer et le nickel sont les mieux connus. Selon M.M. MOND, QUINCKE et BERTHELOT on peut préparer ces carbonyles, corps très volatils, en faisant passer un courant continu d'oxyde de carbone sur du fer ou du nickel, chauffés modérément et qu'on a séparés d'abord par l'hydrogène des oxydes ou des oxalates, chauffés à une température ne dépassant pas le rouge sombre. Simultanément avec M. BERTHELOT, M.M. ROSCOE et SCUDDER observaient que le gaz à l'eau, qu'on avait comprimé sous une pression de huit atmosphères dans un cylindre de fer, contenait après quelque temps une quantité assez considérable de ce métal. Le fer ne pouvant pas être éliminé du gaz par une filtration sur de la ouate, ils concluaient de leurs expériences, que le gaz à l'eau contenait un composé ferrique volatil.

M.M. ROSCOE et SCUDDER, en expérimentant avec le gaz de houille, obtinrent le même résultat. Ce ne sont cependant pas seulement les gaz comprimés, qui agissent sur les métaux, mais comme nous l'avons appris par différentes observations, les gaz sous pression atmosphérique le font de même. Dans une usine néerlandaise, où l'on prépare du gaz à l'eau non carburé, on remarquait que les manchons

Auer, après avoir brûlé pendant quelque temps, se couvraient d'une matière brune, qui diminuait le pouvoir éclairant à tel point, qu'on était obligé de renouveler les manchons tous les huit jours.

Invités par la direction de la susdite usine, nous avons fait quelques expériences pour examiner comment et pourquoi la matière brune se déposait sur les manchons.

D'abord il s'agissait de savoir quelle était cette matière brune. L'analyse microchimique indiqua de l'oxyde de fer.

Dans la littérature sur le gaz à l'eau M.M. Strache et Dicke mentionnent déjà que, dans certaines circonstances, il peut arriver qu'on trouve une poudre brune sur les manchons Auer. Ces deux savants sont merveilleusement d'accord quand ils disent que cet inconvénient, qui du reste se produit seulement quelquefois, est dû à la présence dans le gaz d'un composé ferrique, d'où resulte un dépôt d'oxyde de fer, quand le gaz est brûlé. Mais, tandis que M. Strache prétend que ce composé se forme près du générateur, quand le gaz est en contact avec le fer chauffé au rouge sombre, M. Dicke veut attribuer la formation du composé à l'action du gaz sur le fer des tuyaux des conduits, par lesquels le gaz est distribué. C'est pourquoi M. Dicke propose de goudronner intérieurement et extérieurement les conduits, destinés au gaz à l'eau, et que M. Strache épure le gaz à l'eau par de l'acide sulfurique pour en éliminer le fer carbonyle; le gaz ainsi purifié ne contient plus aucune impureté métallique.

Vu cette contradiction, nous crûmes nécessaire d'élucider la question par voie expérimentale, ce qui était d'autant plus urgent, que dans la littérature nous n'avons pu trouver d'investigations sur la réaction sur le fer d'un mélange de gaz, contenant des quantités notables d'oxyde de carbone. Disons tout d'abord, qu'en visitant l'usine on nous montra un manchon d'un bec Auer, qui avait brûlé pendant trois mois et qui était resté absolument pur. Ce bec recevait directement le gaz du gazomètre par un court tuyau en plomb.

Nous avons analysé le gaz de la fabrique à cet endroit

et de même le gaz qui était distribué dans la commune, après avoir passé par des tuyaux en fer d'une longueur de deux kilomètres. Nous pouvions démontrer, que le gaz près de l'usine ne contenait pas de fer, tandis que dans le gaz distribué dans la commune une combinaison ferrique volatile était présente. Pour démontrer la présence du fer dans le gaz nous avons suivi la méthode donnée par Roscoe et Scudder.

Ils filtrent le gaz par de la ouate et le font passer ensuite par un tube capillaire en ver dur, qu'on chauffe. Quand le gaz contient le composé ferrique, celui-ci est décomposé par la chaleur et on observe dans le tube une mince couche d'un dépôt brun. Ensuite nous avons laissé en contact pendant une semaine avec des pièces de fer poli le gaz, qui ne contenait pas le composé ferrique. A l'investigation ce gaz nous donnait directement le dépôt ferrique susdit.

Pour savoir si l'action d'un gaz sur le fer augmente avec son percentage d'oxyde de carbone, nous avons expérimenté avec le gaz à l'eau carburé (gaz à l'huile) de l'usine de gaz à Rotterdam, qui contenait trente-trois pour-cent d'oxyde de carbone, et avec le gaz de houille, qui n'en contenait que quelques pour-cent. A l'analyse ces deux gaz se montrèrent exempts de toute combinaison ferrique volatile. Après les avoir laissés en contact avec du fer poli pendant une semaine, le gaz à l'eau de Rotterdam contenait une quantité considérable du composé ferrique volatil, tandis que le gaz de houille en était resté exempt.

Il était encore possible que l'action du gaz à l'eau sur le fer fût due à une impureté quelconque. L'analyse du gaz à l'eau avait donné les chiffres suivants:

Acide carbonique	4.6	p.	100	en	volume
Oxygène	0.7	„	„	„	
Oxyde de carbone	37.7	„	„	„	
Hydrogène	48.0	„	„	„	
Méthane	2.0	„	„	„	
Azote	7.0	„	„	„	
	100.0				

Des différents composés purs nous avons préparé un mélange gazeux, qui fournit à l'analyse

Acide carbonique	2.8	p. 100	en	volume
Oxygène	1.2	"	"	"
Oxyde de carbone	33.1	"	"	"
Hydrogène	57.7	"	"	"
Azote	5.2	"	"	"
	100.0			

Ce gaz, ne contenant aucune trace de fer, fut mis en contact avec une pièce de fer poli pendant une semaine; alors nous pouvions y déceler très distinctement la présence du composé volatil ferrique.

Vu le résultat de ces expériences nous sommes justifiés en disant:

1°. que le gaz à l'eau, en contact avec le fer à la température de l'air ou du terrain ambiant et sous pression atmosphérique, est souillé par un composé volatil ferrique, dû à la réaction de l'oxyde de carbone sur le fer;

2°. que ce composé ne peut pas être formé dans l'appareil à gaz, parce qu'il serait décomposé à la température élevée qui y règne.

Mais notre tâche n'était pas finie, quand nous avions trouvé la cause de l'inconvénient, il fallait aussi donner les moyens pour y remédier à l'avenir. Le conseil de M. Dicke qui couvre les tuyaux d'une couche de goudron semble assez bon, malheureusement il est difficile de l'appliquer dans une usine, qui est déjà entièrement installée et qui est obligée de fournir du gaz de jour en jour. C'est pourquoi nous avons cherché des moyens pour décomposer l'impureté déjà formée. L'acide sulfurique concentré, indiqué par M. Strache, qui l'emploie directement après le générateur à gaz, retient bien le composé ferrique, mais son action est assez faible et son application chez les consommateurs a de grands inconvénients.

Nous avons essayé le permanganate de potassium, en l'employant comme sel solide un peu mouillé par de l'eau.

Dans le laboratoire les résultats obtenus étaient très satisfaisants, nous n'avons pas encore eu l'occasion de l'appliquer dans les tuyaux de notre usine.

Ensuite nous avons encore tâché de décomposer le composé volatil ferrique par la chaleur, en appliquant le bec à gaz de M. Kern. Avant de brûler le gaz M. Kern le fait passer sur une plaque de cuivre trouée, qui est chauffée à environ 300° C. par le rayonnement de la flamme. Cette expérience n'ayant pu être continuée que peu de temps, le résultat n'a pas encore été décisif.

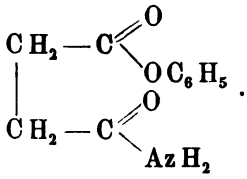
Tout à coup, au mois de Novembre, la poudre brune sur les manchons ne se produisait presque plus. Ceci nous semble une preuve en faveur de notre opinion sur la formation du composé ferrique, parce que pendant l'hiver, quand l'usage du gaz est plus grand, le contact avec le fer des tuyaux sera plus court. Nous espérons continuer nos recherches sur ce sujet.

Delft/Rotterdam, Janvier 1900.

Sur quelques combinaisons cristallisées de la succinimide avec les phénols,

PAR *M.* M. VAN BREUKELEVEEN.

M.M. HOOGEWERFF et VAN DORP ayant réussi à préparer les éthers méthyliques de quelques acides amidoïques en faisant réagir l'alcool méthylique sur les imides correspondantes (voir ce Recueil T. XVIII p. 358), je me proposais d'étudier la réaction entre la succinimide et les corps phénoliques dans l'espoir d'obtenir des éthers phénoliques, p. e.



En chauffant la succinimide avec du phénol dans un tube scellé je remarquais que le contenu était devenu facilement soluble dans l'eau. J'observais en outre que pour plusieurs corps phénoliques, le phénol, les crésols, les nitrophénols et les bromophénols, une solution aqueuse concentrée et chaude de succinimide est un très bon dissolvant. Dans quelques cas des produits d'addition d'une molécule de succinimide avec une molécule du corps phénolique se déposaient de la solution dans quelques heures, ou après un plus long délai. Ces combinaisons sont cristallisées, incolores; à l'air elles perdent facilement peu à peu le corps phénolique.

Je les ai essorées à la trompe et séchées entre des plaques de porcelaine dégourdie sur du chlorure de calcium et le phénol correspondant.

Du phénol, du p. crésol et du p. bromophénol j'ai obtenu de cette manière des produits qui à l'analyse ont fourni des chiffres concordant avec la composition signalée plus haut.

Phénol. Vingt grammes de phénol et vingt grammes de succinimide sont dissous dans vingt grammes d'eau bouillante. En refroidissant des cristaux (25 gr.) se déposent. Ils sont à recristalliser dans vingt grammes d'eau bouillante en ajoutant un peu de phénol. Quelquefois les cristaux sont très grands [1]) et transparents; à l'air ils perdent très rapidement du phénol, en montrant un aspect porcelané. En dissolvant sept grammes de phénol et cinq grammes de succinimide dans quinze c.c. de benzène bouillant j'obtins la même combinaison, qui est très soluble dans l'eau et l'acétone, insoluble dans le sulfure de carbone et l'éther de pétrole, tandis qu'elle est décomposée par l'éther sec, qui enlève du phénol.

La substance fond à 58°—64°.

1. 0.3434 gr. de matière donnèrent 0.7908 gr. de CO_2 et 0.1690 gr. de H_2O
2. 0.3965 „ „ „ „ 0.9125 „ „ „ „ 0.2065 „ „ „
3. 0.3040 „ „ „ „ 18.4 c.c. d'azote à $18^1/_2$° et sous une pression de 767 m.m.

	Trouvé:			Calculé pour
	1.	2.	3.	$C_6H_6O + C_4H_5O_2Az$
C	62.8	62.7	—	62.2
H	5.5	5.8	—	5.7
Az	—	—	7.1	7.25

Parabromophénol. Sept grammes de parabromophénol et six grammes de succinimide sont dissous dans huit grammes d'eau bouillante. La combinaison qui se dépose après refroidissement est cristallisée et fond de 74°—78°.

---

[1]) M. R. Van Lier a eu la bonté de me communiquer que ces cristaux appartiennent au système clinorhombique.

1. 0.2806 gr. de matière donnèrent 0.4506 gr. de CO_2 et 0,1024 de H_2O
2. 0.3805 „ „ „ „ 0.2579 „ Ag Br.
3. 0.2699 „ „ „ „ 0.1833 „ Ag Br.
4. 0.5435 „ „ matière, analysés d'après Kjeldahl, donnèrent une quantité d'ammoniaque correspondant à 20.8 c.c. $\frac{N}{10}$ H_2SO_4.

	Trouvé:				Calculé pour
	1.	2.	3.	4.	$C_6H_5BrO + C_4H_5O_2Az$
C	43.8	—	—	—	44.1
H	4.1	—	—	—	3.7
Br	—	29.3	29.6	—	29.4
Az	—	—	—	5.4	5.1

Paracrésol. Cette combinaison cristallise d'une solution de six grammes de p. crésol et six grammes de succinimide dans huit grammes d'eau. Elle fond de 60° à 70°.

1. 0.2893 gr. de matière donnèrent 0.6724 gr. de CO_2 et 0.1661 gr. de H_2O.
2. 0.4324 gr. de matière, analysés d'après Kjeldahl, donnèrent une quantité d'ammoniaque correspondant à 21.1 c.c. $\frac{N}{10}$ H_2SO_4.

	Trouvé:		Calculé pour
	1.	2.	$C_7H_8O + C_4H_5O_2Az$
C	63.4	—	63.7
H	6.4	—	6.3
Az	—	6.8	6.8

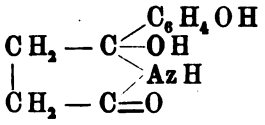
Vu l'extrême facilité avec laquelle les composés décrits perdent une partie du phénol qu'ils contiennent, on serait disposé de les considérer comme des combinaisons moléculaires et de s'abstenir de leur désigner une formule atomistique plus détaillée. Cependant il est à remarquer qu'Errera et Gasparini [1]) ont préparé, en faisant réagir du chlorure stannique sur un mélange de phtalimide et de phénol une phtaléine, qui répond à la formule

$$C_6H_4 < \begin{matrix} C(C_6H_4OH)_2 \\ CO \end{matrix} > AzH$$

Peut-être les composés que je viens de décrire sont à considérer comme les produits intermédiaires entre l'imide

[1]) Gaz. chim. ital. 24. I 70—81. Je n'ai pu consulter que l'extrait de ce travail, qui se trouve Chem. Centralblatt 1894 T. I. 782.

et une telle phtaléine; alors le corps obtenu du phénol doit être considéré comme



En laissant cette question de côté, je fais encore remarquer qne peut-être les combinaisons décrites pourraient servir à préparer des solutions phénoliques concentrées, qui n'exhalent qu'assez faiblement l'odeur du corps phénolique et en contiennent une notable quantité.

A ce point de vue j'ai encore étudié le thiophénol et le guajacol. Tandis que le premier ne se dissout pas dans l'eau, contenant de la succinimide, on peut obtenir du guajacol et de la succinimide une solution aqueuse assez concentrée, de laquelle à mon grand regret je n'ai pu obtenir la combinaison guajacol-succinimide à l'état cristallisé.

M. le prof. Beyerinck a eu encore la bonté de faire quelques observations sur le pouvoir antibactériel du composé succinimide-phénol, qu'il a trouvé environ égal à celui du phénol lui-même.

Delft, Janvier 1900.

Laboratoire
de chimie de l'école polytechnique.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Sur quelques glucosides contenant des sénévols,

PAR *M.* H. TER MEULEN.

Il y a quelque temps M. GADAMER [1]) a démontré que l'huile essentielle du cresson d'Inde (Tropaeolum majus) et du cresson alénois (Lepidium sativum) n'est pas du cyanure de benzyle, comme A. W. HOFMANN l'avait constaté [2]), mais du sénévol (isosulfocyanate) de benzyle, et qu'elle est produite par l'action d'un enzyme sur un glucoside que contiennent ces plantes. Je n'ignorais pas ce fait, mais je l'avais trouvé d'une autre façon; si je me suis décidé à publier les résultats de mes recherches, ce n'est pas que je veuille disputer à M. GADAMER la priorité de cette découverte; je ne ferai que décrire une méthode qui facilite de beaucoup la recherche de pareils glucosides, et qui m'a permis d'en trouver quelques-uns, inconnus jusqu'ici. Ces

---

[1]) Arch. d. Pharm. 1899, p. 111 et 507. Ber. D. chem. Ges. 1899, p. 2355.

[2]) Ber. D. chem. Ges. 1874, p.518.

recherches ont été faites au laboratoire de bactériologie de M. le prof. Beyerinck, à qui j'adresse mon hommage pour l'intérêt et les bons conseils qu'il a prêtés à mon travail. Mon point de départ a été la recherche de la substance contenue dans les graines du cresson d'Inde, laquelle produit une action vénéneuse sur le Saccharomyces mycoderma. Le fait que ladite substance s'y trouve a été vérifié depuis longtemps par les ménagères: il suffit d'ajouter quelques graines vertes du cresson à des cornichons au vinaigre pour empêcher qu'il ne se produise à la surface du liquide une pellicule de mycoderma qui, sans cela, ne tarderait pas à s'y poser. Il paraît que non seulement les graines, mais encore d'autres parties de la plante, telles que les tiges et les feuilles — qui, écrasées, donnent naissance à la forte odeur bien connue du cresson — possèdent à l'égard du mycoderma la même action physiologique remarquable, que dans la suite je me bornerai à intituler: activité physiologique. De ce qui précède il résulte que l'huile essentielle — du cyanure de benzyle d'après Hofmann — devait être la substance active; une simple expérience cependant m'a prouvé le contraire.

J'ai rempli une douzaine de verres de 50 c. c. de bière (dans ces recherches je me suis servi de bière pour la culture du mycoderma); dans la moitié j'ai introduit des graines vertes broyées de poids différents, dans l'autre différentes quantités de cyanure de benzyle synthétique; ensuite j'ai infecté de mycoderma tous les verres. Deux jours après seuls les verres contenant du cyanure de benzyle présentaient à leur surface une pellicule de mycoderma, les autres verres n'en avaient pas. Le cyanure de benzyle n'était donc pas la substance active.

Dans mes tentatives pour isoler la substance que je cherchais, j'ai pu constater les faits suivants:

1°. La substance active est volatile; lorsqu'on distille la plante broyée avec de l'eau, elle passe dans le distillat,

d'où elle peut être extraite en agitant avec de la benzine; celle-ci laisse après être évaporée une très faible quantité d'huile brunâtre qui est d'une grande activité physiologique. L'analyse démontra qu'elle contenait du soufre.

2°. En recueillant différentes fractions pendant la distillation on obtient des liquides de différente activité. Plus ces fractions contiennent de soufre, plus elles sont actives.

3°. Une feuille de cresson plongée dans de l'eau bouillante perd aussitôt son activité, sans que l'eau soit devenue active; je compte revenir plus tard sur ce phénomène.

Les faits nommés en 1ier et en 2d lieu me suggérèrent l'idée que l'huile essentielle pourrait bien être un sénévol; c'est ce que Hofmann lui aussi avait déjà présumé avant qu'il en fît l'analyse. Lorsqu'en 1868 il s'occupait de la synthèse de différents sénévols, il fut frappé par l'analogie entre l'odeur du sénévol de benzyle et celle du cresson d'Inde [1]; il fit alors l'analyse de l'huile essentielle du cresson d'Inde, qu'il prépara de la manière suivante: 300 Kgr. de la plante furent distillés avec de la vapeur d'eau; le distillat aqueux fut agité avec de la benzine qui, après évaporation, laissa un résidu oléagineux, paraissant être du cyanure de benzyle. On voit que Hofmann et moi, en opérant de la même manière, avions obtenu un produit différent; le produit de Hofmann ne contenait pas de soufre et était inactif à l'égard du mycoderma, tandis que le mien contenait du soufre et avait à un haut degré l'activité physiologique. Ces faits firent naître, comme je l'ai dit, l'idée que l'huile essentielle du cresson serait un sénévol qui, par une raison ou l'autre, pendant l'opération de Hofmann aurait

---

[1]) Ber. D. chem. Ges. 1868, p. 201.

perdu du soufre en formant un cyanure. La certitude pouvait aisément être acquise en examinant l'action du sénévol de benzyle sur le mycoderma.

En effet ce sénévol parut avoir une grande activité physiologique, et c'est aussi le cas de tous les autres sénévols que j'ai examinés, tels que les sénévols d'éthyle, d'allyle, d'isobutyle, de phényle, de phényléthyle et d'oxybenzyle; même fortement dilués (pour les sénévols d'allyle et de benzyle une partie sur 50.000 suffit) ils empêchent absolument la croissance du mycoderma. Cette propriété est caractéristique pour les sénévols: elle manque aux cyanures, rhodanures et sulfures organiques.

En combinant ces trois faits: l'analogie de l'odeur, la teneur en soufre de l'huile que j'avais obtenue, et l'identité de la caractéristique action physiologique du sénévol de benzyle et de l'huile du cresson, la preuve est donnée — quoique ce ne soit pas une preuve chimique — que l'huile essentielle du cresson est du sénévol de benzyle.

Le fait cité en 3ième lieu s'explique, parce que le sénévol se trouve dans la plante sous forme de glucoside — de même que le sénévol d'allyle dans la moutarde noire — et n'est mis en liberté que par l'action d'un enzyme contenu dans la plante. La preuve en est simple: on commence par isoler le glucoside et l'enzyme; dans trois verres remplis en partie de bière, on introduit un peu de glucoside dans le premier, un peu d'enzyme dans le second, et un mélange de ces deux substances dans le troisième; ensuite on infecte ces trois verres de mycoderma. Deux jours après les deux premiers verres seront couverts d'une épaisse pellicule, tandis que le troisième n'offrira aucun signe de croissance; dans celui-ci le glucoside par l'action de l'enzyme aura donné naissance au sénévol qui a empêché le mycoderma de se développer.

On obtient le glucoside en plongeant quelques feuilles de cresson dans de l'eau bouillante; l'enzyme est détruit par la chaleur, et le glucoside se dissout dans l'eau. On obtient

l'enzyme en broyant la plante avec de l'eau, et en ajoutant un excès d'alcool; l'enzyme est précipité sur les fibres de la plante, tandis que le sénévol se dissout dans l'alcool; on filtre et on lave à l'alcool; puis on sèche à une température modérée; l'enzyme ainsi obtenu n'est naturellement pas pur, mais cela n'est pas nécessaire.

L'enzyme du cresson peut être remplacé par la myrosine de la moutarde noire ou blanche; de même le myronate de potasse et la sinalbine, contenus dans les graines de moutarde noire et blanche, sont décomposés par l'enzyme du cresson; cet enzyme est donc probablement identique à la myrosine. D'autres enzymes, qui n'accompagnent pas des glucosides de sénévols, tels que la diastase et l'émulsine, n'ont aucune action sur le glucoside du cresson.

La première partie de mes recherches étant ainsi terminée, j'ai essayé de trouver dans d'autres plantes des glucosides contenant des sénévols. La méthode est déjà indiquée par ce qui précède. Quand une partie d'une plante (tige, racine, feuille, graine), broyée avec de l'eau, empêche la croissance du mycoderma dans de la bière avec laquelle on l'a mélangée, il y a lieu de croire que cette plante contient un sénévol; la certitude qu'il y a en effet un sénévol, et qu'il se trouve dans la plante sous forme de glucoside, est acquise en opérant de la manière suivante: on plonge la dite partie de la plante dans de l'eau bouillante, on la divise en deux parties égales et on les mélange dans deux verres avec un peu de bière; puis on ajoute de la myrosine dans l'un des verres et l'on infecte les deux liquides de mycoderma. Si après deux jours le verre ne contenant pas de myrosine présente à sa surface une pellicule de mycoderma, et que l'autre verre ne l'ait pas, la preuve est donnée de la présence d'un glucoside de sénévol. Dans le premier verre le sénévol n'a pas été mis en liberté faute d'enzyme, dans l'autre verre la myrosine a décomposé le glucoside en formant un sénévol qui a empêché la croissance du mycoderma.

J'ai d'abord examiné des plantes qu'on savait contenir des sénévols: les feuilles de Cochlearia officinalis (sén. d'isobutyle), la racine du Réséda odorata (sén. de phényléthyle) et la racine de Cochlearia Armoracia (sén. d'allyle); j'ai trouvé que dans ces plantes les sénévols se trouvent sous forme de glucoside, et qu'elles contiennent un enzyme identique à la myrosine; j'ai trouvé également que l'huile essentielle du cresson alénois (Lepidium sativum) n'est pas du cyanure de benzyle, mais le sénévol correspondant, et qu'elle se trouve aussi sous forme de glucoside; cette plante contient en même temps de la myrosine.

Après la lecture des articles de M. Gadamer j'ai repris mes recherches, surtout parce que je n'étais pas de l'avis de M. Gadamer touchant l'erreur commise par Hofmann.

M. Gadamer suppose que le cyanure de benzyle se produit par l'action de l'eau chaude sur le glucoside; Hofmann n'aurait pas suffisamment broyé la plante avant la distillation; il y aurait donc eu du glucoside intact exposé à l'action de l'eau bouillante, d'où résulterait la formation du cyanure de benzyle. M. Gadamer renforce cette hypothèse par les faits suivants. En distillant 4 Kgr. de cresson bien broyé avec de l'eau, il avait obtenu du sénévol pur; une autre fois en distillant 25 Kgr. de la plante moins bien broyée il avait obtenu un produit moitié sénévol, moitié cyanure; M. Gadamer suppose, comme je l'ai dit ci-dessus, que Hofmann n'aurait presque pas broyé la plante et que par cette raison son produit se composait uniquement de cyanure. J'ai prouvé par l'expérience que cette supposition n'est pas fondée; le glucoside du cresson d'Inde supporte assez bien l'eau bouillante; quand après une action prolongée il y a décomposition, le produit formé n'est pas du cyanure mais du sénévol, ce qui est prouvé par le fait que le distillatum d'une solution de glucoside est physiologiquement actif. Un peu d'acide, ajouté à la solution, accélère la décomposition.

Je crois plutôt que le cyanure est produit par l'action de l'eau bouillante sur le sénévol formé primitivement. Hofmann en distillant 300 Kgr. de la plante — par fractions il est vrai, mais assurément en grandes quantités à la fois — n'a obtenu que du cyanure; M. Gadamer en distillant 25 Kgr. a obtenu un mélange en parties égales de cyanure et de sénévol, tandis qu'en distillant 4 Kgr. il a obtenu du sénévol pur. Comme la distillation d'une grande quantité demande plus de temps que celle d'une petite portion, il paraît y avoir un rapport entre la durée de l'opération et le produit qui en résulte. Pendant l'opération de Hofmann le sénévol du cresson a été exposé beaucoup plus longtemps à l'action de l'eau bouillante que pendant l'opération de M. Gadamer; par suite une plus grande partie du sénévol a été transformée en cyanure. Ma supposition peut être aisément vérifiée par une expérience physiologique: une solution aqueuse de sénévol doit perdre plus ou moins de son activité après avoir été chauffée quelque temps à 100°. C'est en effet le cas. J'ai préparé une solution très diluée de sénévol de benzyle, en broyant quelques feuilles de cresson avec de l'eau et en filtrant; du liquide ainsi obtenu j'ai constaté combien de cent. cubes il fallait ajouter au minimum à 50 cent. cubes de bière pour y empêcher la croissance de mycoderma. Ensuite j'ai chauffé le liquide en vase clos à 100° pendant une heure; il paraissait avoir perdu la moitié de son activité, c'est-à-dire qu'il en fallait une quantité deux fois plus grande, que du liquide non chauffé, pour obtenir le même résultat. L'activité étant en proportion directe avec la teneur en sénévol, il est clair que pendant le chauffage la moitié du sénévol avait été décomposée. J'ai fait la même expérience avec une solution de sénévol de benzyle synthétique; après avoir été chauffé à 100° pendant 4 heures en vase clos le liquide avait perdu $^9/_{10}$ de son activité; 90 p. 100 du sénévol avaient donc été détruits. Il n'est donc pas surprenant que Hofmann qui a dû chauffer sa grande quantité de plantes pendant très

longtemps avant que la distillation ne commençat, ait obtenu un produit ne contenant pas de sénévol [1]).

A la fin du traité que j'ai eu l'honneur de citer M. Gadamer parle de l'huile essentielle du radis noir. Il a extrait la plante broyée avec de l'éther, et a obtenu après évaporation un résidu oléagineux, qu'il a prouvé être un sénévol en le transformant en sulfo-urée par l'action de l'ammoniaque; aussi a-t-il démontré que ce sénévol provient d'un glucoside, en coupant un radis noir en tranches minces, et en les séchant à une température modérée, après en avoir soutiré la plus grande partie de l'eau qu'elles contiennent par un traitement à l'alcool fort; l'odeur caractéristique avait disparu, et revint par l'adjonction d'une solution de myrosine, non en humectant avec de l'eau seulement. Ce dernier fait me paraît étrange; on ne saurait admettre que ce soit par suite du traitement à l'alcool et du dessèchement à une température modérée que l'enzyme contenu dans le radis noir soit devenu inactif. J'ai du moins obtenu une préparation fort active de myrosine du radis noir de la façon habituelle, donc par extraction avec de l'eau, précipitation avec de l'alcool et dessèchement à une température modérée.

D'après ma méthode, qui est plus objective que celle de M. Gadamer, j'ai examiné le radis noir et j'ai trouvé que la présomption de M. Gadamer est juste. En plongeant quelques tranches de radis noir dans de l'eau bouillante, et en mélangeant cette décoction avec de la bière, la croissance de mycoderma sur celle-ci n'est nullement empêchée; tandis qu'en introduisant également une solution de myrosine, tirée soit du radis noir, soit de quelque autre plante, la croissance est absolument empêchée.

---

[1]) Pour la même raison il est évident que Hofmann dut trouver des cyanures dans le Lepidium sativum et le Nasturtium officinale, tandis qu'ils contiennent les sénévols correspondants, ainsi que l'a démontré M. Gadamer. M. G. n'a distillé que de petites quantités; Hofmann recourait à l'emploi de 75 et 600 Kgr. de ces plantes.

Le radis noir ne contient que peu de glucoside; la croissance de mycoderma dans 50 cent. cubes de bière n'est empêchée que par 5 grammes de radis noir, tandis que pour obtenir le même effet 50 m.gr. de feuilles de cresson d'Inde suffisent.

J'ai encore trouvé des glucosides contenant des sénévols, accompagnés de myrosine, dans les racines de Sisymbrium Alliaria et d'Isatis tinctoria, dans les feuilles de Cardamine pratensis et dans les graines de Raphanus sativus niger (radis noir) et de R. s. radicula (radis rose) et de plusieurs variétés de Brassica: chou rouge et chou frisé, chourave et navet.

Pour les botanistes qui étudient la question quelles parties de la plante renferment le glucoside et l'enzyme, ma méthode me paraît fort appliquable, parce qu'elle permet de travailler avec de très petites quantités; p. e. une seule feuille jaune de cresson d'Inde suffit pour démontrer qu'elle contient de la myrosine mais pas de glucoside.

Au moyen de la méthode physiologique on peut seulement constater la présence d'un sénévol dans une plante; si l'on veut savoir auquel on a affaire, il faut recourir à l'analyse chimique. Cependant cette méthode permet facilement de doser le sénévol dans une plante, quand on connaît sa nature, en comparant le degré d'activité physiologique d'une solution du sénévol synthétique avec celui d'un poids connu de la plante. En ce moment je m'occupe du dosage du sénévol contenu dans quelques espèces de tourteaux destinés au bétail; j'espère revenir sur ce sujet.

Laboratoires de bactériologie et de chimie de l'Ecole Polytechnique de Delft.

L'action de l'acide azotique réel sur les trois acides chlorobenzoïques isomères et sur quelques-uns de leurs dérivés [1]),

PAR *M.* P. J. MONTAGNE.

Introduction.

L'introduction du groupe nitro dans un composé chimique peut se faire de différentes manières; en voici une: l'action de l'acide azotique réel sur des corps, renfermant de l'hydrogène. Les circonstances, dans lesquelles cette action a lieu, peuvent être très différentes. Le choix de ces circonstances sera décidé principalement par la nature de la combinaison, sur laquelle il faut que l'acide azotique agisse. Si l'action a lieu facilement, une basse température et peut-être aussi la dilution avec un dissolvant indifférent sont indiquées. Si au contraire l'action est difficile, une température plus haute et un grand excès de l'acide azotique réel, qui est alors moins dilué par l'eau formée, se recommandent.

La facilité plus ou moins grande de l'action dépend de la manière, dont est lié l'atome de H (qui doit être remplacé) dans la molécule. Si cet atome d'hydrogène est lié faiblement, s'il se combine facilement avec le O H de l'acide azotique, la nitration aura facilement lieu.

Cependant on ne peut, en général, parler d'un atome d'hydrogène, lié plus ou moins fortement; la force plus ou

---

[1]) Thèse pour obtenir le grade de Docteur en chimie à l'Université de Leide (1899).

moins grande avec laquelle un atome d'hydrogène est lié, a toujours rapport au remplacement par un certain atome ou groupe dans l'action de composés définis. Par exemple: un atome d'hydrogène est facilement remplaçable tantôt par le sodium, tantôt par le chlore, quelquefois par tous les deux. La règle, qu'on trouve souvent rédigée, qu'un atome d'hydrogène est lié d'autant plus faiblement, que les groupes, qui se trouvent dans le voisinage, sont plus négatifs, est trop générale et peut-être pas toujours exacte; l'action de l'acide azotique sur différents corps en fournit beaucoup d'exemples. L'expérience a bien établi, que l'acide azotique n'agit pas ou très difficilement sur les composés de l'hydrogène, dans lesquels l'hydrogène est lié à des groupes positifs, tandis que, si des groupes ou des atomes négatifs se trouvent dans le voisinage, l'action a lieu souvent plus facilement; mais en même temps il est démontré, que le nombre et le genre des groupes négatifs exercent une grande influence, et il semble, qu'une trop grande accumulation de groupes négatifs peut rendre difficile, ou empêcher de nouveau, l'action de l'acide azotique. On pourrait croire en trouver l'explication dans le fait, que les groupes ou les atomes négatifs sont (presque) toujours lourds et que la difficulté est d'ordre stérique. Dans ce cas de grands groupes positifs pourraient avoir le même effet, que des groupes négatifs, ce qui a été en effet constaté dans d'autres réactions. V. Meyer observa, que l'éthérification des acides aromatiques fut entravée par deux groupes CH_3 ou OH (des groupes légers) en position ortho, tandis qu'elle était totalement empêchée par deux groupes nitro ou des atomes de chlore, de brome, d'iode (des groupes lourds)! V. Meyer [1]) en conclut, que seule la grandeur des groupes et non pas leur nature exerce une influence, conclusion, qui me semble prématurée.

Dans l'action de l'acide azotique sur les composés de

---

[1]) Ber. 29, p. 839.

l'hydrogène, un groupe positif peut aussi exercer une influence, semblable à celle d'un groupe négatif. Par exemple: un atome d'hydrogène dans le toluène, aussi bien que dans le phénol, est remplacé plus facilement par le groupe nitro, que dans le benzène.

Cependant la grandeur ou le poids du groupe ne domine pas exclusivement le phénomène, ce qui est démontré par le fait, que le triméthylbenzène symétrique ainsi que le trichloro- (bromo-, iodo-) benzène symétrique se laissent nitrer et non le trinitrobenzène symétrique. D'autre part le caractère négatif du groupe n'est pas la seule influence qui agisse, ce qui est encore démontré par le fait, que le trichlorométhane ne se laisse pas nitrer, contrairement au trinitrométhane. Si donc nous voulons déterminer l'influence, que différents atomes ou groupes exercent sur un atome d'hydrogène, il nous faut introduire dans un composé ces atomes ou groupes, et effectuer la nitration chaque fois dans les mêmes circonstances.

J'ai essayé de trouver dans un certain cas l'influence de groupes différents sur le remplacement d'un atome de H. Le choix se fixait sur les trois acides chlorobenzoïques isomères et quelques-uns de leurs dérivés. Comme dérivés on choisit: l'éther méthylique, l'amide, la mono- et la diméthylamide. Dans la fonction d'acide on introduisit donc des groupes, quelquefois plus lourds, mais toujours moins négatifs.

Les circonstances, dans lesquelles la nitration eut lieu, furent choisies en vue de la présence des groupes amidés (j'y reviendrai encore) ainsi qu'il suit: la substance fut ajoutée par petites quantités à la fois au poids quintuple d'acide azotique réel en refroidissant par l'eau glacée, et la solution fut versée immédiatement, en agitant, dans un grand excès d'eau (au moins le volume décuple).

La nitration des trois acides chlorobenzoïques a déjà été effectuée, mais dans d'autres circonstances. La première question à résoudre était donc: le changement des circonstances de la nitration exerce-t-il une influence sur le lieu

et le nombre des groupes nitro entrants? Ensuite il fallut rechercher si un changement dans la fonction acide avait quelque influence. Encore fallait-il ne pas oublier que dans les amides et les monométhylamides étaient introduits des groupes, qui possèdent eux-mêmes un atome d'hydrogène, remplaçable par le groupe nitro, et que le groupe nitro pouvait donc entrer, non seulement dans le noyau [1]), mais aussi dans la chaîne latérale. Puis il pouvait arriver, que le groupe nitro entrât d'abord dans la chaîne latérale et ensuite par migration moléculaire dans le noyau, peut-être à une autre place; puis encore qu'un groupe nitro pût entrer dans la chaîne latérale et former ainsi une nitramide d'un acide carboxylique aromatique, classe de nitramides qui est encore inconnue.

J'ai déjà indiqué, qu'une température de zéro et une courte durée de l'action seraient favorables, vu la présence des groupes amides. Les amides peuvent être attaquées par l'acide azotique réel à la température ordinaire. Les mono- et les diméthylamides quelquefois aussi, et puis d'une façon différente, et selon M. Franchimont on peut distinguer quatre cas:

1°. Ni la mono-, ni la diméthylamide ne sont attaquées.

2°. La monométhylamide donne du protoxyde d'azote, de l'acide et de l'azotate de méthyle; la diméthylamide fournit l'acide et la diméthylnitramine.

3°. La monométhylamide donne un dérivé nitré (nitramide), la diméthylamide fournit l'acide et la diméthylnitramine.

4°. La monométhylamide donne un dérivé nitré, tandis qu'il se forme de la diméthylamide le même dérivé par oxydation et élimination d'un des groupes méthyle.

Une seconde partie de mes recherches eut pour but d'examiner la conduite des différentes amides avec l'acide azotique réel à la température ordinaire, et pendant un temps plus

---

[1]) C. f. Bamberger, Ber., 26, p. 488; 27, p. 363; 30, p. 1252.

long, et de déterminer si l'atome de chlore, à différentes places par rapport au groupe amide exerçait une influence sur la conduite de ce groupe.

On trouvera les résultats de ces deux séries de recherches dans les chapitres IV et V et leur discussion dans le chapitre VI.

Le chapitre I contient des remarques concernant la préparation et les propriétés des trois acides chlorobenzoïques.

Le chapitre II traite de leur nitration.

Le chapitre III donne la description de la préparation et des propriétés de tous les dérivés des acides chlorobenzoïques et des acides nitrés, dont il est question dans ce mémoire, et que j'ai préparés afin de pouvoir les comparer aux produits de nitration.

CHAPITRE I.

Préparation des trois acides chlorobenzoïques.

L'acide o-chlorobenzoïque fut obtenu:

1°. au moyen de l'o-toluidine, transformée selon Erdmann [1]) (méthode de Sandmeyer) en o-chlorotoluène, qui fut oxydé selon Graebe [2]) par le permanganate de potassium, avec un rendement d'environ 90%. L'acide recristallisé par l'eau fondait à 140°, au lieu de 138° (Graebe).

2°. en partant de l'o-chloronitrobenzène, réduit en o-chloraniline selon Beilstein et Kurbatow [3]). L'o-chloraniline fut transformée en nitrile et celui-ci en acide.

L'o-chlorobenzonitrile fut préparé en ajoutant lentement à un mélange de 13 p. de sulfate de cuivre cristallisé, dissous dans 50 p. d'eau, et de 14 p. de cyanure de potassium,

---

[1]) Ann. de Liebig 272, p. 145.
[2]) Ann. de Liebig 276, p. 55.
[3]) Ann. de Liebig 176, p. 36.

dissous dans 25 p. d'eau, et chauffé au bain-marie, une solution de 5 p. d'o-chloraniline dans 12 p. d'acide chlorhydrique et 35 p. d'eau; on additionna en refroidissant 3 p. de nitrite de sodium, dissous dans 20 p. d'eau, en agitant sans cesse. Le nitrile fut distillé par la vapeur d'eau et cristallisé par l'essence de pétrole. Rendement 80 p. 100. La transformation du nitrile en acide, qui s'opérait lentement par la potasse ou l'acide chlorhydrique, fut assez rapide en chauffant à l'ébullition un mélange de 10 p. d'acide sulfurique, 3 p. d'eau et une du nitrile; 5 gr. sont transformés ainsi en deux heures. Point de fusion de l'acide cristallisé dans l'eau 140°.

3°. par l'acide o-nitrobenzoïque, réduit en acide o-aminobenzoïque selon Beilstein [1]) (rendement 70 p. 100), et celui-ci traité selon Graebe [2]) avec un rendement de 75 p. 100. Pt. de f. 140°.

4°. avec l'acide salicylique, dont le sel de sodium, distillé avec 2 mol. de PCl_5, fournit un chlorure, qui fut traité avec du lait de chaux [3]); rendement 25 p. 100. Pt. de f. 140°.

L'acide m-chlorobenzoïque fut préparé:

1°. en partant du m-chloronitrobenzène, réduit en m chloraniline [4]), qui fut ensuite transformée en nitrile et celui-ci en acide.

Dans la réduction du m-chloronitrobenzène par l'acide chlorhydrique et l'étain j'ai obtenu un produit accessoire (environ 5 p. 100), se sublimant en aiguilles blanches, au point de fusion de 137°, qui s'éleva par recristallisation dans l'alcool jusqu'à 140°,5. L'analyse fournit le résultat suivant:

0,2496 gr. donnèrent 0,3014 gr. CO_2 et 0,0276 gr. H_2O; 0,2567 gr. fournirent 0,678 gr. Ag Cl. Donc: C 32,93 p. 100, H 1,22 p. 100, Cl 65,36 p. 100. La formule la plus simple, qu'on puisse en déduire est $C_6H_2Cl_4$, qui exige C 33,33, H 0,92, Cl 65,73.

---

[1]) Handbuch, 3° Ed. pag. 1245. Comparez Ann. de Liebig **163**, p. 138 et **91**, p. 188.

[2]) Ann. de Liebig **276**, p. 54.

[3]) Ann. de Liebig **228**, p. 308 et **239**, p. 314.

[4]) Beilstein, Handbuch, 3° Ed. II p. 314.

Or le tétrachlorobenzène 1. 2. 4. 5 ayant le pt. de f. 139°, il me semble que le produit analysé est ce corps; peut-être pas tout à fait pur, car par une seconde recristallisation le pt. de f. monta jusqu'à 143°.5.

La préparation du nitrile et sa purification furent les mêmes que pour le dérivé ortho; le rendement est de 70 p. 100. La transformation en acide fut opérée par l'acide sulfurique de la manière indiquée. Recristallisé par l'alcool faible l'acide se fond à 157°.5, tandis que Beilstein indique 153° [1]).

2°. par l'acide m-nitrobenzoïque, transformé en acide aminobenzoïque selon Gerland [2]) avec un rendement de 29 p. 100. Celui-ci traité selon Sandmeyer [3]) fournit l'acide m-chlorobenzoïque, quoique impur et difficile à purifier. J'y ai cependant réussi en le distillant avec la vapeur d'eau, ce qui ne va pas facilement. Pt. de f. 157°.5.

3°. avec la m-nitrobenzaldéhyde, qui fut réduite d'abord, puis transformée en chloroaldéhyde, enfin oxydée.

La réduction fut effectuée [4]) en dissolvant l'aldéhyde dans une solution de bisulfite de sodium (la quantité indiquée ne suffit pas), et en ajoutant lentement goutte à goutte cette solution à une solution de sulfate de fer, additionnée de carbonate de calcium, en agitant continuellement. Après filtration j'ai acidifié avec de l'acide chlorhydrique et chassé l'acide sulfureux par l'ébullition. La solution de l'amino-aldéhyde fut traitée selon Sandmeyer et la m-chlorobenzaldéhyde distillée avec la vapeur d'eau; le rendement fut de 40—42 p. 100.

L'oxydation a été effectuée par le permanganate de potassium en solution alcaline. L'acide était immédiatement pur et fondait à 158°.

---

[1]) Ann. de Liebig 133, p. 243.
[2]) Ann. de Liebig 91, p. 188.
[3]) Berl. Ber. 17, p. 1634.
[4]) D. R. P. 662415 Févr. 1892.

L'acide p-chlorobenzoïque fut obtenu:

1°. par la p-toluidine qui fut transformée en p-chlorotoluène comme le dérivé ortho [1]), avec un rendement de 60 p. 100. Celui-ci fut oxydé par le permanganate de potassium [2]). L'acide obtenu fondait à 235°.

2°. en transformant le p-chlorotoluène d'abord en chlorure de benzylidène p-chloré [3]), puis en p-chlorobenzaldéhyde qui fut enfin oxydée.

La chloruration du p-chlorotoluène se fit avec le chlore et le pentachlorure de phosphore à la lumière du jour et en chauffant. Le produit fut distillé dans le vide, puisqu'il se décompose toujours un peu par distillation sous la pression ordinaire. Le produit pur fournit par l'action de l'acide sulfurique fumant l'aldéhyde assez pure, qui fut encore distillée à la vapeur d'eau. Son oxydation, tant par l'acide chromique que par le permanganate, est facile et donne immédiatement l'acide p-chlorobenzoïque pur fondant à 236°.5.

CHAPITRE II.

Nitration des trois acides chlorobenzoïques.

La nitration de ces acides a été effectuée par Hübner avec de l'acide azotique fumant et en chauffant.

L'acide o-chlorobenzoïque [4]) lui fournit comme produit principal l'acide 2-chloro-5-nitrobenzoïque, fusible à 165°, et en outre un peu d'un acide dinitré, coloré en jaune et fusible de 234°—235°, qu'il sépara par le benzène.

Avec l'acide m-chlorobenzoïque Hübner et Ulrich [5])

---

[1]) Ann. de Liebig 272, p. 145.
[2]) Berl. Ber. 8, p. 880.
[3]) Ann. de Liebig 272, p. 151.
[4]) Ann. de Liebig 222, p. 195.
[5]) Ann. de Liebig 222, p. 95.

obtinrent deux dérivés mononitrés, qu'ils séparèrent par l'eau. Le produit principal, le plus soluble, fut l'acide 3-chloro-6-nitrobenzoïque, fusible de 137°—138°; le produit accessoire, moins soluble, fut l'acide 3-chloro-2-nitro, fusible à 235°.

L'acide p-chlorobenzoïque [1]) enfin ne donna que l'acide 4-chloro- 3-nitrobenzoïque, fusible de 178°—180°.

J'ai opéré en ajoutant les acides, par petites quantités à la fois, à leur poids quadruple d'acide azotique réel, refroidi à 0°. Lorsqu'ils furent dissous, leur solution fut versée dans l'eau et le précipité séparé par filtration, puis cristallisé par l'eau.

L'acide o-chlorobenzoïque fournit ainsi d'abord un acide du pt. de fus. 165°, donc 2-chloro- 5-nitro; puis l'eau-mère déposa par évaporation deux sortes de cristaux à la fois, dont les uns ressemblaient aux fines aiguilles de l'acide précité, mais entourées et entrelacées de flocons. J'ai essayé d'abord d'obtenir une séparation au moyen de benzène, mais quoique je pusse faire monter quelquefois le pt. de fus. jusqu'à 180°, je n'obtins pas de séparation complète; le pt. de fus. des mélanges obtenus variait entre 135° et 180°. Une cristallisation dans l'essence de pétrole ou le chloroforme ne changea rien au résultat. J'ai tâché d'éviter la production de ce produit accessoire, en opérant avec de petites quantités p. e. $^1/_2$ gr., de sorte que la nitration ne dura qu'un instant, mais aussi d'en augmenter la quantité en abandonnant la solution azotique pendant une heure, avant de la verser dans l'eau, mais apparemment sans réussir ni dans l'un ni dans l'autre cas.

Doutant de la présence de l'acide dinitré de Hübner dans le mélange, j'en ai fait un dosage d'azote avec le résultat suivant:

0.3552 gr. donnèrent 21.8 c. c. d'Az à 14° et $B_0 = 752.3$ mm., donc 7.13 p. 100.

Un dérivé mononitré contient 7.02 p. 100 d'Az, il est donc peu vraisemblable que j'eusse eu à faire à un mélange

---

[1]) Zeitschr. f. Chem. 1866, p. 615.

contenant un dérivé dinitré, mais bien à un mélange de deux dérivés mononitrés isomères, dont l'un est 1. 2. 5. et l'autre très probablement 1. 2. 3. qui est inconnu.

J'ai essayé encore d'autres méthodes de séparation, telle que la cristallisation fractionnée des sels de barium, ce qui ne me donna pas de résultat, et l'éthérification partielle en chauffant avec de l'alcool méthylique en tube clos. Mais même après un chauffage de 24 heures à 160°—170° il ne s'était formé que très peu d'éther méthylique, qui de même que l'acide non attaqué était un mélange.

L'acide m-chlorobenzoïque fournit un mélange dont la séparation par l'eau réussit mal. Celle accomplie par le benzène à chaud est meilleure, car celui-ci dissout facilement le produit principal, l'acide 3-chloro-6-nitro et le dépose à l'état cristallisé, fondant à 136°. La partie peu soluble ou insoluble dans le benzène et épuisée par ce dissolvant avait le point de fusion 233°—234°, c'est donc l'acide 3-chloro-2-nitro. Il ne s'en était formé que très peu; de 7.5 gr. du mélange je ne pus retirer que 0.150 gr.

L'acide p-chlorobenzoïque ne donne qu'un dérivé nitré, l'acide 4-chloro-3-nitro, immédiatement fusible à 181°.5. Il est très peu soluble dans l'acide azotique réel, de sorte qu'il se sépare déjà pendant la nitration de l'acide p-chlorobenzoïque.

CHAPITRE III.

Préparation et propriétés des chlorures, éthers méthyliques, amides, méthyl- et diméthylamides des trois acides chlorobenzoïques et de leurs principaux dérivés nitrés.

Les chlorures furent tous obtenus par l'action de PCl_5 sur les acides et servaient à préparer les autres derivés, p. e. les éthers méthyliques par l'action de l'alcool méthylique en excès; après la réaction on évapora un peu, puis

l'on versa dans l'eau, ce qui faisait précipiter l'éther (liquide ou solide) qui après lavage fut distillé ou recristallisé.

Les amides, méthyl- et diméthylamides furent obtenues en ajoutant lentement une solution éthérée du chlorure soit à l'ammoniaque aqueuse, soit à des solutions aqueuses des amines en agitant et en refroidissant. Elles restaient dissoutes dans l'éther et furent recristallisées ou distillées. Je me bornerai à une description sommaire des propriétés, et aux analyses des composés nouveaux.

A. Dérivés de l'acide o-chlorobenzoïque.

Le chlorure a déjà été préparé par Emmerling [1]) qui indiqua comme point d'ébullition 235°—238°, tandis que j'ai trouvé 229°—230°, $B_0 = 773$ mm. Il se solidifiait par refroidissement et fondait à —4°.

L'éther méthylique a été préparé par Kellas [2]) au moyen de l'acide, l'alcool méthylique et l'acide chlorhydrique ou sulfurique. Pour son point d'ébullition il donne: 229°—230°. Moi j'ai trouvé 234°—235°; B_0 réd. à 0° 762,4 mm.

L'amide a été préparée par Kekulé [3]), qui donna pour le point de fusion 139°. Moi j'ai trouvé 141°.

La monométhylamide a pour point de fusion 121°.5. Elle se laisse recristalliser facilement par l'alcool faible, d'où elle se dépose en plaques monocliniques.

Résultat de l'analyse:

191.4 mgr. donnèrent 395.1 mgr. CO_2 et 82.8 mgr. H_2O.
264.3 „ „ 19.5 c. c. d'Az. t = 15° à B_0 763 mm.
251.6 „ „ 21.5 mgr. d'Ag Cl.

Trouvé.		Calculé.
56.29	C	56.63
4.80	H	4.72
8.67	Az	8.26
21.14	Cl	20.94

---

[1]) Ber. 8, p. 880.
[2]) Zeitschrift phys. Chem. 24, p. 245.
[3]) Ann. 117, p. 154.

La diméthylamide est à la température ordinaire un liquide incolore, qui se solidifie par refroidissement, fond à 13°.5 et bout, $B_0 = 14—13.5$ m.m., entre 159°—157°.5.

Analyse:

245.6 m.gr. donnèrent 529.7 m.gr. CO_2 et 122.1 m.gr. H_2O.
342.8 „ „ 22.6 c. c. d'Az, $t = 15°.5$, $B_0 = 758.6$ m.m.
223.0 „ „ 172.0 m.gr. d'Ag Cl.

Trouvé.		Calculé.
58.82	C	58.85
5.52	H	5.45
7.69	Az.	7.62
19.06	Cl	19.34

Le chlorure de l'acide 2-chloro- 5-nitrobenzoïque est à la température ordinaire un corps solide. Il bout à 11 m.m. de 157°—158°.

L'éther méthylique de l'acide 2-chloro- 5-nitrobenzoïque se cristallise par l'alcool méthylique en aiguilles monocliniques incolores et fond à 73°.

Analyse:

231.3 m.gr. donnèrent 375.0 m.gr. CO_2 et 60.3 m gr. H_2O.
260.4 „ „ 14.4 c. c. d'Az, $t = 14°$, $B_0 = 763$ m.m.
255.0 „ „ 170.8 m.gr. d'Ag Cl.

Trouvé.		Calculé.
44.22	C	44.54
2.89	H	2.78
6.53	Az	6.49
16.57	Cl	16.47

L'amide de l'acide 2-chloro- 5-nitrobenzoïque, cristallisée par l'eau, forme des aiguilles monocliniques incolores du point de fusion de 178°.

Analyse:

280.6 mgr. donnèrent 431.7 m.gr. CO_2 et 64.1 m.gr. H_2O.
300 „ „ 36.0 c. c. d'Az, $t = 14\frac{3}{4}°$, $B_0 = 762$ m.m.
312.2 „ „ 220.0 m.gr. d'Ag Cl.

Trouvé.		Calculé.
41.90	C	41.89
2.53	H	2.49
14.10	Az	13.96
17.61	Cl	17.71

La monométhylamide de l'acide 2-chloro-5-nitrobenzoïque se cristallise par l'alcool faible en aiguilles rhombiques parfaitement incolores. Point de fusion à 174°.

Analyse:

326 m.gr. donnèrent 531.8 m.gr. CO_2 et 96, 3 m.gr. H_2O.
272.2 „ „ 30.5 c. c. d'Az, t = 15.5°, B^0 = 766 m.m.
272.1 „ „ 170.0 d'Ag Cl.

Trouvé.		Calculé.
44.41	C	44.75
3.28	H	3.26
13.20	Az	13.05
16.60	Cl	16.55

La diméthylamide de l'acide 2-chloro-5-nitrobenzoïque se cristallise par l'éther en cristaux monocliniques du point de fusion 124°.5.

Analyse:

213.6 m.gr. donnèrent 36.82 m.gr. CO_2 et 81.4 m.gr. H_2O.
273.0 „ „ 29.4 c. c. d'Az, t = 16°, B_0 = 761.7 m.m.
304.8 „ „ 192.0 m.gr. d'Ag Cl.

Trouvé.		Calculé.
47.01	C	47.26
4.22	H	3.93
12.59	Az	12.25
15.58	Cl	15.53

B. Dérivés de l'acide m-chlorobenzoïque.

Le chlorure était connu, mais avait été obtenu d'une autre manière. Je trouvai son point d'ébullition à 222°, Limpricht et Uslar [1]) à 225°.

L'éther méthylique a été préparé par Kellas [2]) comme celui de l'acide ortho. Il se fond à 21° (ce que j'ai trouvé aussi). Kellas donne pour point d'ébullition 114° à 18 m.m. Distillant l'éther à la pression ordinaire, j'ai trouvé 231°, B_0 763.5 m.m.

---

[1]) Ann. 102, p. 263.
[2]) Zeitschr. phys. Chem. 24, p. 245.

L'amide a été préparée par Hübner [1]), qui donna pour le point de fusion 132°—133°, moi j'ai trouvé 134°.5 corr.

La monométhylamide se cristallise par l'alcool faible en aiguilles monocliniques. Séchée, elle a le point de fusion de 75°. Par la recristallisation dans l'eau, qui la dissout un peu, elle forme de longues aiguilles, contenant 1 mol. d'eau.

2.0650 gr. de cristaux, séchés entre du papier buvard, furent chauffés à 100°; ils perdirent alors 0.1999 gr. en poids. Trouvé 9.67 p. 100, calculé 9.55 p. 100 pour une mol. d'eau de cristallisation.

Analyse de l'amide séchée:

177.2 m.gr. donnèrent 365.5 m.gr. CO_2 et 75.3 m.gr. H_2O
298.4 „ „ 21.4 c. c. d'Az, $t = 14°$, $B_0 = 746$ m.m.
269.0 „ „ 227.8 m.gr. d'Ag Cl.

Trouvé.		Calculé.
56.35	C	56.63
4.72	H	4.72
8.37	Az	8.26
20.94	Cl	20.98

La diméthylamide se recristallise par un mélange d'éther et d'essence de pétrole et forme des plaques rhombiques du p. d. f. 61°.

Analyse:

270.9 m.gr. donnèrent 581.8 m.gr. CO_2 et 130 m.gr. H_2O
335.9 „ „ 22.1 „ d'Az, $t = 14°$, $B_0 = 748.6$ m.m.
272.7 „ „ 213.0 „ d'Ag Cl.

Trouvé.		Calculé.
58.57	C	58.82
5.33	H	5.45
7.62	Az	7.62
19.29	Cl	19.34

Le chlorure de l'acide 3-chloro-6-nitrobenzoïque bout sous une pression de 17 m.m. à 167°.

L'éther méthylique de l'acide 3-chloro-6-nitro-

---

[1]) Ann. 222, p. 94.

benzoïque, recristallisé par l'alcool méthylique, forme de grandes plaques monocliniques du point de fusion de 48°.5.

Analyse:

341.8 m.gr.	donnèrent	556.7 m.gr. CO_2 et 92.0 m.gr. H_2O	
458.3 „	„	25.5 c. c. d'Az, t = 15°.5, B_0 = 759 m.m.	
367.4 „	„	247.5 m.gr. d'Ag Cl.	

L'amide de l'acide 3-chloro-6-nitrobenzoïque se cristallise par l'éther en aiguilles tricliniques. Point de fusion de 154°.

Analyse:

282.7 m.gr.	donnèrent	432.4 m.gr. CO_2 et 67.9 m.gr. H_2O	
253.9 „	„	30.3 c. c. d'Az, t = 15°, B_0 = 764.6 m.m.	
269.0 „	„	227.8 m.gr. d'Ag Cl.	

Trouvé.		Calculé.
41.72	C	41.89
2.67	H	2.49
14.06	Az	13.96
17.88	Cl	17.81

La monométhylamide de l'acide 3-chloro-6-nitrobenzoïque, recristallisée par l'alcool faible, forme de fines petites aiguilles blanches, du point de fusion de 134°.

Analyse:

270.3 m.gr.	donnèrent	441.7 m.gr. CO_2 et 80.0 m.gr. H_2O	
259.0 „	„	29.2 c. c. d'Az, t = 15°, B_0 = 753 m.m.	
266.5 „	„	178.4 m.gr. d'Ag Cl.	

Trouvé.		Calculé.
44.57	C	44.75
3.29	H	3.26
13.08	Az	13.05
16.76	Cl	16.55

La diméthylamide de l'acide 3-chloro-6-nitrobenzoïque se cristallisa assez mal par l'alcool faible. Après quelques tentatives de très bons cristaux (petites aiguilles) furent obtenus en la dissolvant dans l'éther et en y ajoutant de l'essence de pétrole. Point de fusion 104°.5.

Analyse:

216.1 m.gr. donnèrent 373.9 m.gr. CO_2 et 79.1 m.gr. H_2O
248.7 „ „ 26.6 c. c. d'Az, $t = 15°.5$, $B_0 = 725.5$ m.m.
307.2 „ „ 193.0 m.gr. d'Ag Cl.

Trouvé.		Calculé.
47.18	C	47.26
4.08	H	3.93
12.41	Az	12.25
15.58	Cl	15.59

C. Dérivés de l'acide p-chlorobenzoïque.

Le chlorure a été préparé par Emmerling [1]), qui indique le point d'ébullition de 220°—222°. Dittrich [2]) donne le point de fusion à 16°. Je l'ai distillé sous 18 m.m.; il bout alors à 111°.5.

L'éther méthylique a été préparé par Kellas [3]) de la même manière que les deux isomères. Il trouva le point de fusion à 43°—43°.5. Emmerling [1]) avait déjà trouvé 42°. Moi, j'ai trouvé 43°.

L'amide a été préparée par Emmerling [1]) qui trouva le point de fusion non-corrigé à 170°. Moi, j'ai trouvé 179°.

La monométhylamide se cristallise par l'alcool faible en petites aiguilles monocliniques. Point de fusion 161°.

Analyse:

197.2 m.gr. donnèrent 405.4 m.gr. CO_2 et 82.6 m.gr. H_2O.
417.2 „ „ 30.8 c. c. d'Az, $t = 20°.5$, $B_0 = 752.5$ m.m.
202.5 „ „ 172.0 m.gr. d'Ag Cl.

Trouvé.		Calculé.
56.66	C	58.63
4.62	H	4.72
8.37	Az	8.26
20.98	Cl	20.94

---

[1]) Ber. 8, p. 880.
[2]) Ann. 264, p. 175.
[3]) Zeitschr. ph. Chem. 24, p. 245.

La diméthylamide fournit les meilleurs cristaux en la dissolvant dans l'éther et en la précipitant avec l'essence de pétrole. Elle se dépose alors sous forme d'aiguilles monocliniques. Point de fusion 59°.

Analyse:

353.6 m.gr. donnèrent 761.8 m.gr. CO_2 et 174.4 m.gr. H_2O.
560.2 „ „ 36.6 c. c. d'Az, t = 16°, B_0 = 758.5 m.m.
294.0 „ „ 231.0 m.gr. d'Ag Cl.

Trouvé.		Calculé.
58.72	C	58.85
5.47	H	5.45
7.61	Az	7.62
19.42	Cl	19.34

Le chlorure de l'acide 4-chloro- 3-nitrobenzoïque a le point de fusion de 51°. Il bout sous 22 m.m. à 170°—170°.5.

L'éther méthylique de l'acide 4-chloro- 3-nitrobenzoïque se cristallise par l'alcool méthylique en aiguilles monocliniques blanches. Son point de fusion est de 83°.

Analyse:

307.3 m.gr. donnèrent 503.4 m.gr. CO_2 et 83.5 m.gr. H_2O.
360.0 „ „ 20.8 c. c. d'Az, t = 21°, B_0 = 757.5 m.m.
349.5 „ „ 232.8 m.gr. d'Ag Cl.

Trouvé.		Calculé.
44.67	C	44.54
3.02	H	2.78
6.75	Az	6.49
16.45	Cl	16.47

L'amide de l'acide 4-chloro- 3-nitrobenzoïque se cristallise par l'alcool en aiguilles monocliniques plates. P. de f. 156°.

Analyse:

260.0 m.gr. donnèrent 397.5 m.gr. CO_2 et 59.6 m.gr. H_2O.
358.6 „ „ 43.6 c. c. d'Az, t = 15°, B_0 = 753.6 m.m.
206.4 „ „ 148.1 m.gr. d'Ag Cl.

Trouvé.		Calculé.
41.69	C	41.89
2.54	H	2.49
14.10	Az	13.96
17.72	Cl	17.71

La monométhylamide de l'acide 4-chloro-3-nitrobenzoïque se cristallise par l'alcool en plaques monocliniques du point de fusion de 135°.5.

Analyse:

196.0 m.gr. donnèrent 320.4 m.gr. CO_2 et 62 m.gr. H_2O.
313.2 „ „ 35.8 c. c. d'Az, $t = 17°$, $B_0 = 755.8$ m.m.
213.5 „ „ 142.0 m.gr. d'Ag Cl.

Trouvé.		Calculé.
44.58	C	44.75
3.51	H	3.26
13.19	Az	13.05
16.44	Cl	16.55

La diméthylamide de l'acide 4-chloro-3-nitrobenzoïque, cristallisée par l'alcool, forme de grands cristaux rhombiques tabulaires du point de fusion de 113°.5.

Analyse:

197.7 m.gr. donnèrent 342.2 CO_2 et 74.0 m.gr. H_2O.
368.0 „ „ 38.7 c. c. d'Az, $t = 12°$, $B_0 = 756$ m.m.
214.0 „ „ 135.3 m.gr. d'Ag. Cl.

Trouvé.		Calculé.
47.21	C	47.26
4.17	H	3.93
12.40	Az	12.25
15.60	Cl	15.53

CHAPITRE IV.

Action de l'acide azotique à 0° sur les dérivés des trois acides chlorobenzoïques.

A. Sur les éthers méthyliques.

L'éther fut ajouté par petites quantités à la fois à son poids quintuple ou sextuple d'acide azotique réel, refroidi à 0°. La solution obtenue, immédiatement versée dans de

l'eau glacée, précipita le produit nitré. Après filtration ce produit fut lavé à l'eau et à une solution de carbonate de sodium, puis séché et cristallisé par l'alcool méthylique. Un plus long séjour de l'éther dans l'acide ne changea pas sensiblement les résultats.

L'o-chlorobenzoate m'a fourni des cristaux, fondant à 72°.5, et par l'évaporation du liquide-mère une trace de matière colorée, fondant plus bas. Le produit principal est donc le 2-chloro- 5-nitrobenzoate méthylique, fusible à 73°.

Le m-chlorobenzoate produisit des cristaux fondant à 47°.5, tandis que le point de fusion du produit avant la cristallisation se trouvait à 45°. Le produit principal est donc le 3-chloro- 6-nitrobenzoate méthylique, fusible à 48°.5.

Le p-chlorobenzoate donna un dérivé nitré, fusible avant et après la cristallisation à 83°. C'est donc le 4-chloro-3-nitrobenzoate méthylique sans aucun produit accessoire.

B. Sur les amides simples.

L'o-chlorobenzamide se dissout facilement à 0° dans six fois son poids d'acide azotique réel. La solution immédiatement versée dans l'eau donne un précipité incolore qui, lavé et seché, fond à 175°; après une cristallisation dans l'eau, le point de fusion monte jusqu'à 178°, celui de la 2-chloro- 5-nitrobenzamide. L'eau-mère acide, neutralisée par la soude et épuisée par l'éther, fournit encore une petite quantité impure, fusible à 173°.

La m-chlorobenzamide, traitée de la même façon, ne fournit pas de précipité, mais en épuisant le liquide, neutralisé par la soude, avec de l'éther, j'obtins une matière fusible entre 80° et 90°, que je n'ai pu purifier par des cristallisations répétées dans l'eau, quoique le point de fusion s'élevât jusqu'à 130° et 135°. Sous le microscope on pouvait reconnaître deux sortes de cristaux, ceux de l'amide non nitrée et ceux de l'amide nitrée. La solution de l'amide dans l'acide commença à dégager du gaz après une heure

à 0°. Versée alors dans l'eau et traitée comme la précédente, elle n'a fourni que des cristaux, fusibles à 154°.5, c'est à dire de la 3-chloro- 6-nitrobenzamide.

La p. chlorobenzamide n'est pas nitrée, si l'on verse sa solution azotique à 0° immédiatement après sa préparation dans l'eau, mais comme elle commence bientôt, quoique lentement, à dégager du gaz, je l'ai versée dans l'eau après cinq minutes et, comme le produit ne se précipita point, je l'ai séparé comme dans le cas précédent. J'obtins ainsi un mélange de cristaux qui, lavés à l'éther et recristallisés par l'alcool faible, fournirent un corps pur fusible à 155°, c'est donc la 4-chloro- 3-nitrobenzamide. Les liquides-mères laissaient un résidu fusible de 143°—147°, contenant très probablement de l'amide non nitrée.

C. Sur les monométhylamides.

L'o-chlorobenzométhylamide fut dissoute dans six fois son poids d'acide azotique réel à 0°, et sa solution immédiatement versée dans l'eau. Un produit nitré se sépara qui, lavé et séché, fondait à 171°.5 et après cristallisation dans l'eau à 174°, c'est donc la 2-chloro- 5-nitrobenzométhylamide. L'eau-mère, neutralisée par la soude et épuisée par l'éther, en fournit encore un peu qui, après cristallisation, fondait à 171°.

La m-chlorobenzométhylamide, traitée de la même façon, fournit un produit fusible à très basse température. La solution azotique, abandonnée à 0°, commence à dégager du gaz après deux heures; versée alors dans l'eau, elle donne un précipité d'abord visqueux, mais se solidifiant plus tard. Ce produit, dissous dans l'éther, fournit par l'évaporation lente du dissolvant d'abord des cristaux monocliniques fusibles à 148°, mais en se décomposant. Outre ces cristaux, de longues aiguilles se déposèrent, fondant à 135°, non solubles dans la soude, donc la 3-chloro- 6-nitrobenzo-

méthylamide. L'eau-mère, neutralisée par la soude, en fournit encore.

Un dosage d'azote du corps, se décomposant à 148°, fournit le résultat suivant:

0.216 gr. donnèrent 31 c. c. d'Az à 14°.5 et $B_0 = 755$ m.m. Donc 16.67 % d'Az, la théorie pour deux groupes $Az\,O_2$ exige 16.19 %.

La combustion devait se faire très lentement et avait duré plus de deux heures et demie, ce qui explique le surplus d'azote trouvé.

Présumant, que le second groupe $Az\,O_2$ serait lié à l'azote de l'amide, je traitai selon la méthode de Franchimont et Klobbie le corps dissous dans l'éther absolu par le gaz ammoniaque sec, ce qui produisit un précipité. Ce précipité, séparé par filtration, lavé à l'éther et séché, fut dissout dans un peu d'eau. Dans cette solution l'azotate d'argent produisit un précipité qui, cristallisé dans l'eau, lavé et séché, faisait explosion lorsqu'on le chauffait sur une plaque de porcelaine. Un dosage d'argent, fait en le traitant avec de l'acide chlorhydrique et en évaporant, donna ce résultat: 0.297 gr. donnèrent 0.233 gr. Ag Cl. Il contient donc 58.82 % d'Ag, ce qui correspond à peu près à la teneur en argent du dérivé argentique de la méthylnitramine, c'est à dire 59.01 %.

L'éther donna après l'évaporation des cristaux fusibles à 154°.5 et contenait donc la 3-chloro- 6-nitrobenzamide.

Le corps se décomposant à 148° est donc la méthylnitramide de l'acide 3-chloro- 6-nitrobenzoïque, et sa décomposition par l'ammoniaque s'est faite selon l'équation:

$$\begin{matrix} Az\,O_2 \diagdown \\ Cl \diagup \end{matrix} C_6\,H_3\,.\,C\,O\,Az \begin{matrix} \diagup C\,H_3 \\ \diagdown Az\,O_2 \end{matrix} + 2\,Az\,H_3 =$$

$$\begin{matrix} Az\,O_2 \diagdown \\ Cl \diagup \end{matrix} C_6\,H_3\,.\,C\,O\,Az\,H_2 + C\,H_3\,\underset{\substack{| \\ Az\,O_2}}{Az}\,H\,.\,Az\,H_3$$

On pouvait s'attendre à obtenir la même nitramide avec la 3-chloro-6-nitrobenzométhylamide. C'est ce que j'ai vérifié. Dissoute à 0° dans l'acide azotique elle commence, après quelque temps, à dégager du gaz et traitée de la façon décrite, elle fournit des cristaux se décomposant à 148°.

La p-chlorobenzométhylamide, dissoute dans l'acide azotique à 0°, commence à dégager du gaz au bout d'un quart d'heure; cependant la nitration n'est pas terminée, car on peut retirer de la solution une partie de la méthylamide inaltérée. La solution azotique, versée dans l'eau après une demi-heure à 0°, neutralisée et épuisée par l'éther, donna de grands cristaux monocliniques, fusibles à 90° en se décomposant. Voici le résultat d'un dosage d'azote, ayant duré deux heures et demie:

0,240 gr. donnèrent 34.6 c. c. d'Az à 15° et $B_0 = 756$ m. m.; donc la substance contenait 16.78 p. 100 Az.; la théorie pour deux AzO_2 exige 16.19 p. 100.

Présumant une nitramide, je procédai au dédoublement par l'ammoniaque, comme dans le cas précédent. J'obtins ainsi l'amide de l'acide 4-chloro-3-nitrobenzoïque, fusible à 156°, et la combinaison de l'ammoniaque avec la méthylnitramine; j'en préparai le dérivé argentique dans lequel je dosai l'argent:

0.4014 gr. donnèrent 0.322 gr. Ag Cl. Donc trouvé 60.19 p. 100 d'Ag, calculé 59.01.

La méthylnitramide de l'acide 4-chloro-3-nitrobenzoïque fut obtenue aussi avec la 4-chloro-3-nitrobenzométhylamide et avait le même point de décomposition 90°.

D. Sur les diméthylamides.

Les diméthylamides sont moins facilement attaquées par l'acide azotique que les monométhylamides. Il faut abandonner leur solution dans l'acide au moins une heure à 0°,

puis la verser dans l'eau, saturer par la soude et épuiser par l'éther.

L'o-chlorobenzodiméthylamide fournit après trois heures facilement la 2-chloro-5-nitrobenzodiméthylamide, fusible à 124°.

La m-chlorobenzodiméthylamide donne après 6 heures un mélange se cristallisant très mal. Dissout dans une assez grande quantité de chloroforme, j'obtins par l'addition d'un peu d'essence de pétrole deux sortes de cristaux, que j'ai triés tant bien que mal, puis recristallisés. Le produit principal avait son point de fusion à 104°.5, c'est donc la 3-chloro-6-nitrobenzodiméthylamide. Le produit accessoire fondait à 87°; une recristallisation dans le chloroforme et l'essence de pétrole ou dans l'alcool faible ne changea plus ce point de fusion. Je n'en avais pas assez pour un examen approfondi.

La p-chlorobenzodiméthylamide ne produisit dans une heure que des cristaux fusibles à 113°.5, donc la 4-chloro-3-nitrobenzodiméthylamide.

CHAPITRE V.

Action de l'acide azotique réel à la température ordinaire.

A. Sur les amides simples.

L'amide fut dissoute dans l'acide azotique à 0°, et la solution abandonnée à la température ordinaire dans un appareil à dégagement de gaz.

Les six amides examinées fournirent toutes du protoxyde d'azote, et un acide. Cet acide était principalement ou exclusivement celui qui se forme principalement ou exclusivement dans la nitration des acides eux-mêmes.

Le protoxyde d'azote fut reconnu avec une allumette incandescente, qui s'y ralluma.

Le contenu de l'appareil fut versé dans l'eau, après que la réaction fût terminée. Le précipité fut séparé et l'eau-mère, après saturation par la soude, extraite par de l'éther.

L'o-chlorobenzamide donna un acide qui, après recristallisation dans l'eau, avait le point de fusion à 164°.5, celui de l'acide 2-chloro-5-nitrobenzoïque. De l'eau-mère on obtint encore une quantité très minime d'un point de fusion plus bas.

La 2-chloro-5-nitrobenzamide ne fournit que l'acide correspondant pur, fusible à 165°, après cristallisation par le benzène.

La m-chlorobenzamide produisit un acide, fusible à 136°, ainsi que je l'avais trouvé pour l'acide 3-chloro-6-nitrobenzoïque.

La 3-chloro-6-nitrobenzamide cependant donne un acide à point de fusion plus élevé, c.-à-d. à 138°.5. Le même point de fusion fut trouvé pour l'acide, produit par la mono- et la diméthylamide. Il paraît donc, que par la transformation de l'acide 3-chloro-6-nitrobenzoïque dans les différentes amides, une purification a eu lieu, que je n'avais pu produire par la recristallisation de l'acide lui-même.

La p-chlorobenzamide et aussi la 4-chloro-3-nitrobenzamide n'ont produit qu'un acide fusible à 181°.5.

Quoique toutes les amides citées dégagent presque immédiatement du gaz, lorsque leur solution azotique atteint la température ordinaire, on remarque cependant une très grande différence dans la rapidité avec laquelle la réaction se termine. Tandis que la décomposition des amides de l'acide p-chlorobenzoïque avait lieu en dix minutes, en dégageant beaucoup de chaleur, celle des amides de l'acide méta exigeait quelques heures, et celle des amides de l'acide ortho apparemment encore plus longtemps.

B. Sur les monométhylamides.

La décomposition des monométhylamides produit du protoxyde d'azote, de l'azotate de méthyle et un acide, principalement ou exclusivement celui qui se forme aussi principalement ou exclusivement dans la nitration des acides eux-mêmes. La formation de l'azotate de méthyle fut démontrée de la façon suivante: le contenu de l'appareil fut versé dans l'eau, une lessive potassique fut ajoutée, jusqu'à ce que la réaction de l'acide minéral sur le papier de Congo eût à peu près disparu; puis on en distilla une petite quantité. Le distillat aqueux à réaction neutre contenait quelques gouttes d'un liquide plus lourd, qui fut chauffé avec une lessive potassique pure. Après l'addition d'un excès d'acide sulfurique, le liquide décolora l'indigo.

La décomposition des méthylamides se faisant lentement, je devais m'assurer, que les quantités minimes de l'amide non attaquée ne pouvaient pas influencer le point de fusion de l'acide formé. Pour cela, la solution fut saturée avec du carbonate de sodium et extraite par l'éther. Puis l'acide fut libéré par l'addition d'acide azotique et séparé par filtration. L'eau-mère fut toujours extraite par de l'éther.

La décomposition de l'o-chloro-benzométhylamide donna un acide fusible à 165°, donc l'acide 2-chloro-5-nitro; de l'eau-mère j'obtins en quantité très minime une substance se fondant à 164°.5 après recristallisation.

La décomposition de la 2-chloro-5-nitro-benzométhylamide ne fournit que l'acide correspondant, fusible à 165°.

La m-chlorobenzométhylamide forme principalement un acide fusible à 137° après cristallisation par le benzène. C'est donc l'acide 3-chloro-6-nitro. Une quantité très minime, fondant à 228°, fut obtenue, presque insoluble dans le benzène; c'est probablement l'acide 3-chloro-2-nitrobenzoïque, qui n'est pas tout à fait pur et qui a pour point de fusion 235°.

La décomposition de la 3-chloro-6-nitrobenzométhylamide ne fournit que l'acide correspondant, fondant à 138°.5.

La p-chloro-benzométhylamide produisit principalement un acide fusible à 181°, après cristallisation dans l'eau, et une quantité impure fusible à 180°.5.

La 4-chloro-3-nitrobenzométhylamide donna les mêmes résultats.

La décomposition des méthylamides des acides ortho-chloro- et 2-chloro-5-nitrobenzoïque par l'acide azotique n'était pas terminée en quinze jours; la quantité de protoxyde d'azote recueillie n'était que les deux tiers environ de la quantité théorique. Celle des dérivés méta n'était pas terminée au bout de huit jours, car l'éther retira de la solution alcaline un corps cristallisé, fondant à 148° en se décomposant, donc la méthylnitramide de l'acide 3-chloro-6-nitrobenzoïque. Celle des dérivés para ne s'était pas accomplie non plus au bout de huit jours, car la quantité de protoxyde d'azote dégagé était au-dessous de celle que la théorie exige.

C. Sur les diméthylamides.

Dans la décomposition de toutes les diméthylamides se formaient la diméthylnitramine et un acide, qui était principalement ou exclusivement celui, qui se forme aussi principalement ou exclusivement dans la nitration des acides eux-mêmes. La diméthylnitramine fut recherchée de la façon suivante. Après que le contenu de l'appareil eût été versé dans l'eau, on y ajouta de l'alcali jusqu'à ce que le liquide n'était plus que faiblement acide, et puis on en sépara une très petite quantité par distillation. Le distillat, qui devait contenir la nitramine, fut traité par du zinc et de l'acide acétique à froid, filtré et, après l'addition d'un excès de potasse caustique, distillé. Le distillat réduisit la liqueur de

Fehling à chaud, et contenait donc la diméthylhydrazine, produit de réduction de la diméthylnitramine.

L'o-chlorobenzodiméthylamide, restée huit jours en solution azotique, fournit principalement un acide du point de fusion de 165°, donc l'acide 2-chloro- 5-nitro, et une petite quantité, fusible entre 150° et 154°.

La 2-chloro- 5-nitrobenzodiméthylamide ne donna que l'acide fusible à 165°.

La m-chlorobenzodiméthylamide ne produisit qu'un acide fusible à 135°—136°, après cristallisation dans le benzène.

La 3-chloro- 6-nitrobenzodiméthylamide donna un acide du point de fusion 138°.5.

La p-chlorobenzodiméthylamide fournit un acide fusible à 181°, et une petite quantité du point de fusion 179°.5.

La 4-chloro- 3-nitrobenzodiméthylamide donna un acide fusible à 181°.

CHAPITRE VI.

Résumé et conclusions.

Comme je l'ai dit dans l'introduction, je dus d'abord rechercher, si la nitration des trois acides chlorobenzoïques dans les circonstances, choisies par moi (c'est à dire avec l'acide azotique réel à 0°), fournit les mêmes produits que ceux que d'autres savants ont obtenus par d'autres méthodes. Mes résultats n'ont fait connaître que de très petites différences. Les principaux produits étaient les mêmes; l'acide p-chlorobenzoïque ne donna que l'acide 4-chloro- 3-nitrobenzoïque; l'acide m-chlorobenzoïque donna comme produit principal l'acide 3-chloro- 6-nitrobenzoïque, et comme produit secondaire l'acide 3-chloro- 2-nitrobenzoïque. Je n'ai pas recherché si les produits secondaires se sont formés dans les mêmes proportions que dans le chauffage avec l'acide azotique fumant, parce que Hübner non plus n'en a pas

indiqué la quantité. L'acide o-chlorobenzoïque fournit principalement l'acide 2-chloro- 5-nitrobenzoïque; cependant, tandis que HÜBNER obtenait par sa méthode (en chauffant avec l'acide azotique fumant) un acide dinitrobenzoïque comme produit secondaire, j'ai obtenu un second acide mononitrobenzoïque, quoiqu'il ne fût pas à l'état parfaitement pur, et dont je n'ai pas établi la constitution. Ce second acide mononitrobenzoïque cependant ne fournit pas l'acide dinitrobenzoïque de HÜBNER par l'action prolongée de l'acide azotique (le produit principal non plus).

Dans la nitration des éthers méthyliques il se formait comme produits principaux les éthers des mêmes acides nitrobenzoïques, qui furent obtenus avec les acides eux-mêmes comme produits principaux. Avec le composé para le produit nitré, ainsi qu'avec l'acide lui-même, fut immédiatement pur, ce qui démontre, qu'il ne s'est pas formé d'isomère. Avec les deux isomères, le produit principal ne fut obtenu pur que par une recristallisation répétée. Je n'ai pas démontré si la cause, de ce qu'on trouva le point de fusion d'abord trop bas, fut un second composé nitro, ou bien l'éther non nitré; par le fait cependant, qu'un séjour plus long dans l'acide azotique n'avait aucune influence sur le résultat, il me semble, qu'on pourrait conclure, qu'en effet un second composé nitro en a été la cause. Parce que celui-ci ne pouvait pas être séparé, on ne pouvait déterminer s'il se formait dans une quantité plus ou moins grande, que par la nitration de l'acide lui-même, quoiqu'on pourrait présumer par les dernières recherches de M. HOLLEMAN [1]), qu'il y aura une différence.

Les résultats de la nitration des amides et des méthylamides correspondent principalement avec ceux, qui ont été obtenus par M. TAVERNE [2]) pour la benzamide, la phénylacétamide et la phénylpropionamide et leurs dérivés méthy-

---

[1]) Rec. XVIII p. 238.
[2]) Rec. XVI, p. 33, 253.

liques, c'est à dire le lieu, où le groupe nitro entre, est celui, qu'il occupe dans le produit principal de la nitration de l'acide lui-même. M. Taverne a démontré que, tandis que pour les acides eux-mêmes se forment toujours deux composés nitrés isomères, l'un comme produit principal et l'autre comme produit secondaire, il ne se forme chez les amides et les méthylamides qu'un dérivé nitré, à savoir celui qui correspond au produit principal, obtenu dans la nitration des acides eux-mêmes.

Dans la nitration des amides et des méthylamides des acides o- et m-chlorobenzoïques (c'est à dire des acides, dans la nitration desquels se forme un dérivé nitré isomère en quantité minime) j'ai toujours obtenu, outre le produit principal, encore un autre avec un point de fusion plus bas, formé probablement par le produit principal, mélangé ou d'un isomère ou de l'amide non nitrée, ce que je n'ai pu éclaircir à cause de la quantité très minime. Vraisemblablement le point de fusion bas était causé par un isomère, la raison en est la suivante.

Si les amides et les méthylamides des acides chlorobenzoïques non nitrés sont dissoutes dans l'acide azotique à 0° et puis laissées en repos à la température ordinaire, de sorte qu'on peut admettre que, ce qui a lieu à 0° (la nitration dans le noyau) se soit passé avant que la décomposition ait lieu, alors il se forme, à côté du produit principal toujours encore une petite quantité, qui fond à une température plus basse, ce qui n'a pas lieu dans la nitration des dérivés des acides nitrés correspondants. Ceci peut être causé par la présence d'une petite quantité d'un acide chloro-nitrobenzoïque isomère (ce qui est démontré pour la monométhylamide m-chlorobenzoïque avec une grande probabilité); la conclusion serait donc, qu'avant la décomposition il se soit formé une amide nitrée isomère.

De l'amide de l'acide p-chlorobenzoïque fut obtenue, par la nitration, outre le produit principal, encore une fraction, qui fondait à une température plus basse, ce qui est causé

ou par un isomère, ou par l'amide inaltérée (il fallut interrompre l'expérience assez rapidement à cause de la décomposition), car dans la décomposition par l'acide azotique à la température ordinaire il ne se forme qu'un acide.

Une grande différence semble exister dans le temps, nécessaire pour la nitration complète. Quoique les recherches ne soient pas faites dans le but de le déterminer, il semble bien que les amides et les méthylamides en général soient nitrées moins rapidement que les acides eux-mêmes, et de même pour les dérivés correspondants des trois acides la rapidité de la nitration semble différer.

La stabilité des amides et des méthylamides des trois acides chloronitrobenzoïques dans l'acide azotique à 0° ne semble pas être égale. Les amides les moins stables dans ces conditions étaient les dérivés de l'acide 4-chloro- 3-nitrobenzoïque, l'acide qui est, selon M. Bethmann [1]), le plus faible des trois acides chloronitrobenzoïques [2]). La question se présente, s'il y a rapport entre l'attaque plus au moins facile des amides et des méthylamides par l'acide azotique et la force de l'acide, dont les amides sont les dérivés, rapport sur lequel M. Franchimont a attiré l'attention déjà plusieurs fois, quoique assurément la force de l'acide, ou en d'autres termes la négativité du groupe qui est lié à l'azote de l'amide ne soit pas le seul moment, qui exerce son influence sur le résultat. La situation mutuelle des groupes dans l'espace peut exercer aussi une influence et, en examinant les formules des trois amides isomères, on voit que dans l'amide de l'acide 4-chloro- 3- nitro-benzoïque (c'est à dire

---

[1]) Zeitschrift phys. Chem. 5, p. 392.

[2]) Les constantes d'affinité des trois acides sont:

acide 2-chloro- 5-nitrobenzoïque: $k = 0.65$.
acide 3-chloro- 6-nitrobenzoïque: $k = 1.52$.
acide 4-chloro- 3-nitrobenzoïque: $k = 0.046$.

de l'acide, dont l'amide se décompose le plus rapidement) ne se trouve aucun groupe à la place ortho par rapport au groupe amido, ce qui est bien le cas chez les deux isomères. L'attaque plus difficile des amides des deux derniers acides pouvait donc être causée, du moins partiellement, par une difficulté d'ordre stérique.

Quant à l'action de l'acide azotique à la température ordinaire, M. Taverne, dans son travail déjà cité, avait obtenu de cette façon par les amides et les méthylamides de l'acide benzoïque, outre l'acide m-nitrobenzoïque, aussi le dérivé ortho, et par ceux de l'acide phénylacétique et phénylpropionique, outre l'acide para-nitro, aussi un acide dinitré, tandis que la réaction était accompagnée de la décomposition ordinaire des amides et des méthylamides dans ces circonstances.

Dans les amides et les méthylamides des acides chlorobenzoïques, l'action de l'acide azotique fut celle que j'attendais: les amides formaient le protoxyde d'azote et un acide nitrobenzoïque; les méthylamides le protoxyde d'azote, l'azotate de méthyle et un acide nitrobenzoïque; les diméthylamides la diméthylnitramine et un acide nitrobenzoïque; les acides nitrobenzoïques furent ceux, qui se formaient principalement ou exclusivement dans la nitration des acides eux-mêmes. Outre ces acides nitrés, il se formait, du moins chez les composés ortho et méta, en petite quantité un produit secondaire, vraisemblablement l'acide nitro isomère, qui put être séparé et démontré avec une grande probabilité chez la méthylamide m-chlorobenzoïque.

Tandis que déjà à 0° une différence dans la stabilité des amides vis-à-vis de l'acide azotique avait été observée, elle fut plus marquée encore à la température ordinaire. Les amides de l'acide 4-chloro-3-nitrobenzoïque se décomposèrent plus rapidement que celles des acides chloronitro-

benzoïques isomères. On a déjà indiqué que la cause de cette différence pourrait être, partiellement du moins, d'ordre stérique; si tel est le cas, nous pouvons nous attendre à ce que les amides, dans lesquelles se trouvent deux groupes en position ortho par rapport au groupe amido, ne seront pas ou très difficilement décomposées par l'acide azotique.

On a entrepris des expériences pour vérifier cette conclusion.

Il semble qu'il y ait encore une action secondaire de l'acide azotique réel sur les diméthylamides. La conduite d'autres diméthylamides avec l'acide azotique réel a démontré tantôt la décomposition dans l'acide et la diméthylnitramine, tantôt la formation d'une méthylnitramide avec l'oxydation d'un des deux groupes méthyliques.

Ces deux décompositions pourraient, quoique en proportions différentes, avoir lieu en même temps. Je crois en avoir obtenu une indication dans la décomposition des diméthylamides par l'acide azotique à la température ordinaire; l'acide azotique fut coloré d'une manière très foncée surtout dans la décomposition des composés para et méta, tandis que dans celles des amides et des monométhylamides la solution prit tout au plus une teinte jaunâtre. Il y eut aussi un dégagement de gaz, quoique très faible. La possibilité n'est donc pas exclue, qu'outre la réaction principale: production d'acide et de diméthylnitramine, une seconde a lieu d'une façon très subalterne: la formation d'une nitrométhylamide, qui se décompose cependant dans ces circonstances en donnant le même acide qui se forme dans la réaction principale.

Enfin encore quelques mots sur les points de fusion des composés, avec lesquels j'ai travaillé.

L'on sait, que les points de fusion des chlorures et aussi ceux des éthers méthyliques sont ordinairement plus bas que ceux des acides qui y correspondent, et de même les points de fusion des méthylamides sont ordinairement plus bas que ceux des amides, et ceux des diméthylamides encore plus bas que ceux des méthylamides, quoiqu'il y ait quelques exceptions.

Les composés, décrits ici, répondent tous à ces règles comme on le verra par l'inspection de la table suivante:

Points de fusion:

	Ortho	Méta	Para
Acide chlorobenzoïque	140°	158°	236°.5
le chlorure	—4°	liquide	16°
l'éther méthylique	liquide	21°	43°
l'amide	141°	134°.5	179°
la monométhylamide	121°.5	75°	161°
la diméthylamide	13°.5	61°	59°
	2-Cl-5-AzO_2	3-Cl-6-AzO_2	4 Cl-3-AzO_2
Acide chloro-nitrobenzoïque	165°	138°	181°.5
le chlorure	stable	—	51°
l'éther méthylique	75°	48°.5	83°
l'amide	178°	154°	156°
la monométhylamide	174°	134°	135°.5
la diméthylamide	124°.5	104°.5	113.°5

Les points de fusion des amides se trouvent, comme c'est toujours le cas, tantôt plus élevés, tantôt plus bas que ceux des acides correspondants.

Leide. *Laboratoire de Chimie organique de l'Université.*

Sur la nitration du nitrobenzène,

PAR *M.M.* A. F. HOLLEMAN ET B. R. DE BRUYN.

Introduction.

Le fait, qu'il y a une grande différence entre les quantités des produits ortho, méta et para qui se forment simultanément dans la nitration d'un corps aromatique monosubstitué, peut être expliqué en disant, que la vitesse de réaction que montrent les atomes d'hydrogène du noyau benzénique, vis-à-vis de l'acide nitrique, diffère beaucoup. Deux questions se posent alors: 1°. trouver le rapport, dans lequel se forment les trois isomères; 2°. trouver la valeur absolue des constantes des vitesses de réaction.

Une méthode générale pour résoudre la première question a été donnée dans un mémoire sur la nitration de l'acide benzoïque, ce Rec. T. 18, p. 272. Au point de vue théorique il n'y a pas non plus de difficulté pour résoudre la seconde [1]). En effet, dans le cas qui nous occupe, nous avons trois réactions qui se font simultanément, c'est-à-dire la formation des produits ortho, méta et para. En nommant les constantes de vitesse dans ces trois cas K_o, K_m et K_p, la vitesse de la réaction est donnée — du moins pour le cas idéal de dilution infinie — par l'équation:

$$\frac{dx}{dt} = (K_o + K_m + K_p)(a - x)(b - x)$$

---

[1]) Voyez OSTWALD, Lehrbuch der allg. Chemie II, 2, 249.

dans laquelle a est la concentration initiale du nitrobenzène, b celle de l'acide nitrique et x la portion en molécules de ces deux qui est entrée en réaction après le temps t. Pour résoudre K_o, K_m et K_p il faut avoir encore deux autres relations entre ces quantités. On les trouve en remarquant que la relation des constantes doit être la même que celle des quantités des trois isomères qui ont pris naissance. Car la vitesse de chacune des trois réactions qui ont lieu simultanément est donnée par l'équation

$$\frac{dx}{dt} = K(a - x)(b - x).$$

Cette vitesse est donc proportionelle aussi bien à K qu'à $(a - x)(b - x)$. Or, ce produit a à chaque instant la même valeur pour les trois réactions; il en résulte que les quantités des trois isomères qui se forment dans un certain laps de temps doivent être proportionnelles aux constantes K. Ce sera aussi le cas quand on choisit le temps tel que la réaction soit devenue complète. On voit donc que le rapport

$$K_o : K_m : K_p$$

est le même que celui dans lequel se forment les trois isomères. Ce rapport étant connu, on a les deux équations encore nécessaires pour résoudre K_o, K_m et K_p.

Nous avons étudié la nitration du nitrobenzène à ce point de vue. Il faut remarquer dès à présent, que nous avons trouvé une solution satisfaisante à la première question posée ci-dessus, mais non à la seconde, pour des raisons mentionnées dans la seconde partie de ce mémoire.

PREMIÈRE PARTIE.

Proportion dans laquelle se forment les trois dinitrobenzènes.

I. Sur les méthodes de nitration.

1. Nitration à 0°. Comme dans l'étude sur la nitration de l'acide benzoïque [1]), nous avons employé l'acide azotique réel. Un volume de nitrobenzène fut mêlé lentement avec cinq fois son volume de l'acide, contenant 97—99 p. 100 de $HAzO_3$. La réaction fut terminée par introduction dans de l'eau après 5 heures; elle est alors à peu près complète. En prolongeant sa durée, il se forme une plus grande quantité de produits jaunes, qui s'obtiennent de même, en petite quantité, dans le temps mentionné. La dissolution du nitrobenzène dans l'acide cause un dégagement de chaleur assez prononcé. Il faut donc refroidir le matras avec un mélange de glace et de sel marin. On lave avec de l'eau jusqu'à disparition de la réaction acide. Le produit est séché ensuite à une température de 50°—60°. Une faible odeur de nitrobenzène se perd en même temps. Parce que les dinitrobenzènes sont un peu solubles dans l'eau [2]), nous avons cru d'abord qu'il est nécessaire d'évaporer les eaux-mères et de lavage (elles ont une couleur jaune, parce qu'elles contiennent des traces de nitrophénol). Le résidu jaune fut traité avec de l'eau froide, qui en éloigne les produits colorés. Cependant, en nitrant de la manière décrite 30 gr. de nitrobenzène, le résidu jaune pesait 1.70 gr., dont 0.70 gr. seulement étaient du dinitrobenzène. Le reste consistait en sels anorganiques de l'eau employée et en produit jaune. Parce que le point de fusion de cette petite quantité coïncidait sensiblement avec celui du produit principal, c'est-à-dire de 70°—91°, leur composition ne peut différer que peu. Nous avons donc négligé dans les autres prépara-

---

[1]) Ce Rec. 18, 267; Zeitschr. f. physik. Ch. 31, 79.

[2]) Losey de Bruyn. Ce Rec. 13, 116.

tions le dinitrobenzène qui se trouve dans les eaux-mères. De 30 gr. de mononitrobenzène, nous avons obtenu 38.3 gr. du produit dinitro, tandis que la théorie exige 41.0 gr. Quand on considère que la nitration n'était pas tout-à-fait complète et que le résidu jaune ne pesait que 1.70 gr., on peut dire que la quantité des produits accessoires est fort minime.

2. Nitration à + 30°. Il est nécessaire d'introduire en petites portions le nitrobenzène dans l'acide azotique à 30°. En plongeant un thermomètre dans le liquide, on voit qu'il s'élève 1° à 2° après chaque introduction. En réduisant la température alors à 30°, elle s'élève de nouveau, ce qui prouve que la nitration n'a pas lieu instantanément. Quand tout le nitrobenzène est introduit, on attend jusqu'à ce que la température du mélange commence à baisser; alors le matras est plongé encore 1 à 2 heures dans un bain de 30°, ce qui cause d'abord une élévation de température à 31°—32°. Le procès s'active donc de nouveau. Par les indications du thermomètre on peut donc très bien suivre la marche de la nitration. Les opérations pour gagner le produit de la réaction étaient parfaitement identiques à celles de la nitration à 0°. Le point de fusion était de 63°—92°, le rendement de 30 gr. en partant de 30 gr. de nitrobenzène, parce que la nitration n'était pas complète. Les produits accessoires étaient minimes.

Une autre fois, nous avons laissé le mélange en repos pendant 24 heures; la nitration fut alors complète (voy. p. 93).

3. Nitration à 0° dans de l'acide sulfurique. 25 cM³. (30 gr.) de nitrobenzène furent mêlés avec 100 cM³. d'acide sulfurique concentré. Après refroidissement à 0° on y introduisit lentement 11 cM³. d'acide nitrique de 98.58 p. 100, en ayant soin que la température restât à peu près constante. La réaction fut terminée par introduction dans de l'eau; elle était à peu près complète après 1 heure. Les liqueurs-mères furent extraites par de l'éther; on ne gagnait ainsi qu'une petite quantité de mononitrobenzène. Le rendement était de 37.2 gr.; le point de fusion 75°—91°.

4. Nitration à + 40° dans de l'acide sulfurique. Nous avons agi ici tout-à-fait comme à 0°. L'acide nitrique fut de 97.6 p. 100. Le rendement fut de 39.3 gr.; le point de fusion 70°—90°.

Mentionnons encore que le mononitrobenzène employé fut de la maison KAHLBAUM, que son point de fusion fut de 5°.5 (thermomètre contrôlé par la Reichsanstalt à Charlottenburg), mais qu'il donnait faiblement la réaction de dinitrothiophène (BEILSTEIN II, 58, 2e édit.). Nous l'avons employé comme tel. Son poids spécifique fut de 1.2047, temp. 19°.15, et 1.1987 à 25°.0, réduit au vacuum et à de l'eau de 4°.

II. Méthode d'analyse d'un mélange des trois dinitrobenzènes.

La méthode générale pour l'analyse de tels mélanges, indiquée dans ce Rec. 18, 272, peut être exprimée ainsi: quand il faut doser dans un mélange $a + b + c$ ces trois substances, on sature un dissolvant convenable avec a et b et l'on y ajoute un poids connu du mélange. Ce qui est entré de plus en solution, que dans la saturation avec a et b seul, correspond à la quantité de c, présente dans le mélange, sauf une correction qu'il faut déterminer par voie empirique. De la même manière on trouve a et b.

Il était donc nécessaire 1°. de choisir un dissolvant convenable; 2°. de trouver une méthode exacte pour connaître la quantité de matière dissoute dans les solutions saturées.

1°. Nous avons employé comme dissolvant l'alcool éthylique dilué avec un peu d'eau. Son poids spécifique était de 0.8196^5 à 19°.7, ce qui correspond à environ 93 p. 100 en volumes, d'après le tableau de BAUMHAUER. Ce liquide se trouvait dans une bouteille de 10 L., munie d'un siphon et de deux tubes en U consécutifs, dont l'un contenait de l'acide sulfurique, l'autre, qui s'adaptait directement au bouchon de la bouteille, le même alcool. Par cette disposi-

tion le poids spécifique de l'alcool restait sensiblement constant, comme on le voit dans le tableau suivant:

30 Septembre	1899	poids spéc.			0.81965 à 19°.7
30 Octobre	„	„	„	0.8199 à 19°.45	soit 0.81965 à 19°.7
1 Décembre	„	„	„	0.8198 à 19°.45	„ 0.81955 à 19°.7
8 Janvier	1900	„	„	0.8196 à 19°.5	„ 0.8194 à 19°.7 [1])
19 Février	„	„	„		0.8195 à 19°.7.

Quant à la constance du dissolvant, elle ne laissait donc rien à désirer. D'autre part cet alcool était très convenable, parce que la solubilité des trois dinitrobenzènes dans cette liqueur n'était ni trop grande ni trop petite pour cette recherche. Afin de nous orienter nous l'avons déterminée par évaporation d'une quantité connue de la solution saturée à 25°.0:

100 gr. d'alcool (0.8196 p. sp. à 19°.7) ont dissous:

ortho-dinitrobenzène		2.1	gr.
méta	„	3.1	„
para	„	0.33	„

Comme il était possible que les quantités dissoutes aient changé assez considérablement quand deux isomères étaient dissous ensemble, nous avons encore déterminé la solubilité dans ce cas:

100 gr. d'alcool (0.8196 p. sp. à 19°.7) ont dissous à 25°.0:

ortho + méta-dinitrobenzène		5.9	gr.
para +	„	3.27	„

Il en résulte que la présence mutuelle n'exerce que peu d'influence sur la solubilité.

2°. Pour savoir exactement les quantités des dinitrobenzènes, dissoutes dans l'alcool, nous avons fait usage de la détermination des poids spécifiques des solutions. Voici d'abord comment cette opération a été exécutée. Nous

---

[1]) Le fait que le poids spéc. diminue légèrement doit être attribué à une lente absorption d'air à mesure que la bouteille se vide. Cette absorption est d'autant plus notable, que la température baisse pendant les mois d'hiver.

avons fait usage de pycnomètres OSTWALD [1]) (fig. 1), contenant environ 20 cM³; pour notre but il fallut cependant y appliquer quelques légères modifications. Dans l'instrument OSTWALD l'extrémité de *b* est un peu rétrécie, et sur *a* se trouve une marque. On pèse l'instrument quand *b* est tout-à-fait rempli, et quand le liquide se trouve avec son ménisque sur la marque de *a*. Par la volatilité de l'alcool on n'obtient cependant pas de poids constant, et avec les solutions saturées la matière dissoute cristallise bientôt à l'extrémité de *b*, formant une croûte qui absorbe rapidement la liqueur. De plus, c'est une opération fort délicate que de mettre le ménisque en *a* exactement sur la marque. On évite tous ces inconvénients en prenant *b* et *a* du même calibre sur toute leur longueur et en mesurant les distances de l'un à l'autre ménisque avec une échelle en demi-millimètres, méthode déjà indiquée par M. EYKMAN [2]). Quand on a déterminé le volume de 1 c.M. de longueur des capillaires *a* et *b* par deux pesées du pycnomètre rempli d'eau à différentes positions des ménisques, on est tout-à-fait libre d'avoir les ménisques sur des points quelconques, quand on mesure seulement leur distance. En second lieu, parce que les extrémités de *a* et de *b* sont vides, l'évaporation est nulle dans ces capillaires étroits.

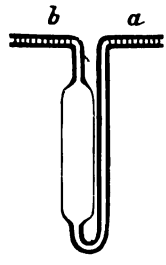


Fig. 1.

Le volume d'un pycnomètre, p. e. N°. 1, est donc exprimé ainsi en cM³.:

$$20.3395 + 0.00216\,x,$$

x est la distance des ménisques en cM. On voit donc que 1 cM. de longueur des capillaires, rempli d'eau à 4°, pèse environ 2 mgr. Parce que le volume des pycnomètres est

---

[1]) Hand- und Hilfsbuch, p. 110.

[2]) Ce Rec. 13, 24. Nous devons à M. EYKMAN des indications précieuses sur la technique de ces déterminations.

environ de 20 cM^3, 2 mgr. sont 10^{-4} de leur volume; une faute de 2 mgr. dans la pesée correspondra donc avec une unité dans la quatrième décimale du poids spécifique. Comme le poids spécifique d'alcool à 93 p. 100 varie selon le tableau de Baumhauer environ de 0.0009 pour un degré de température (C), c'est-à-dire environ de 10^{-3} de son volume, on voit que 0°.1 de différence de température fait une différence dans la position des ménisques de presque 1 cM. Quand on veut donc être certain d'une unité dans la quatrième décimale, il faut avoir soin de maintenir la température soigneusement constante.

Pour remplir les pycnomètres nous avons fermé

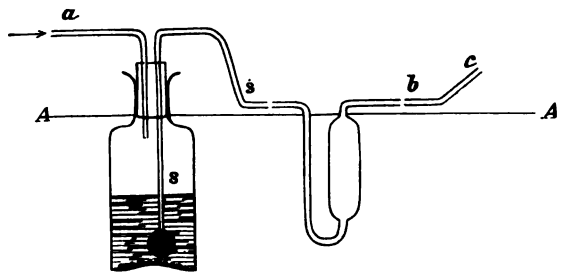


Fig. 2.

la bouteille contenant la solution d'un bouchon deux fois perforé, et muni d'un tube court *a* et d'un autre *s* allant à peu près jusqu'au fond du flacon. Ce dernier tube est pourvu d'un tampon de ouate servant comme filtre et porte à son autre extrémité le pycnomètre (fig. 2). En soufflant dans *a* celui-ci se remplit; on obtient facilement la pression nécessaire en adaptant à *a* une bombe d'oxygène dont le régulateur réduit la pression à environ $^1/_4$ d'atmosphère. On fait jouer la pression jusqu'à ce que le petit tube *b c* soit partiellement rempli. En détachant alors le cylindre de *a* (ce qui cause naturellement une diminution de pression) un peu de liquide, rentrant du pycnomètre dans la bouteille par le tube *s*, est remplacé par celui qui se trouve dans *b c*. Cette méthode de remplissage est meilleure que celle par succion,

parce qu'alors, la pression étant considérablement diminuée dans le pycnomètre, l'alcool entre en ébullition. La température de la solution ne change pas pendant l'opération décrite, les appareils se trouvant jusqu'à A A sous le niveau d'eau du thermostate.

La saturation de l'alcool avec les dinitrobenzènes fut exécutée de la manière décrite dans ce Rec. 18, 268, c'est-à-dire en faisant tourner des flacons pourvus de liquide et de solide dans l'appareil de M.M. Noyes et Abbot [1]). Pour éviter une diffusion de l'alcool dans l'eau du thermostate, et aussi pour ne pas mouiller le col de la bouteille, les bouchons et ce col furent enveloppés dans des capsules de caoutchouc. L'expérience nous démontra que $1^1/_2$ heures suffisent pour atteindre la saturation; car en faisant tourner un flacon avec de l'alcool et un surplus d'ortho- et métadinitrobenzène, le poids spécifique de la solution fut trouvé:

après $1^1/_2$ heures 0.8358
„ 5 „ 0.8357.

Toutes nos expériences ont été faites à la température de 25°.0. Nous l'avons choisie, parce qu'elle est un peu au-dessus de la température ordinaire; le liquide se trouvant dans les pycnomètres à cette température se contracte donc un peu quand ceux-ci sont éloignés du bain; par cette raison on n'a pas à craindre de pertes quand ils sont pesés.

Il faut encore observer que tous les pesages sont réduits au vacuum, et que les poids spécifiques se rapportent à de l'eau de 4°.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Ch. 9, 606 et ce Rec. 17, 250.

Quand on sature l'alcool avec deux des isomères; quand on y dissout alors des quantités connues du troisième et quand on détermine chaque fois le poids spécifique de ces solutions, on obtient une table au moyen de laquelle on peut calculer la quantité de ce dernier isomère se trouvant dans un mélange des trois. En effet, on n'a qu'à introduire un poids connu du mélange dans l'alcool et y ajouter un surplus des deux isomères, pour trouver la quantité du troisième en déterminant le poids spécifique de la solution, et en interpolant la valeur trouvée dans la table.

Le métadinitrobenzène formant la majeure partie du produit de nitration, nous nous sommes contentés de dresser des tables pour les isomères ortho et para et de calculer la quantité de la combinaison méta par la différence.

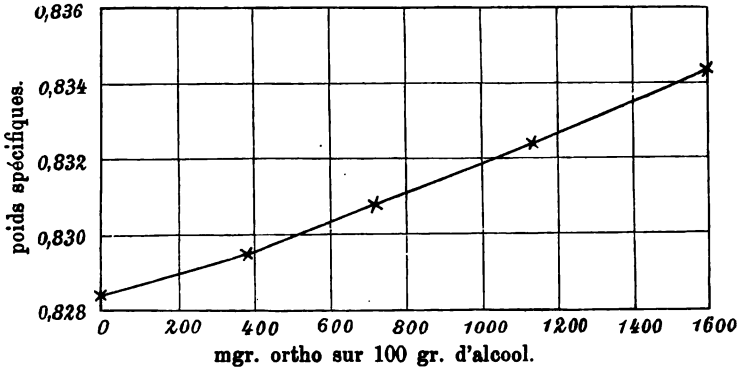
Voici les résultats:

Flacons contenant	ortho en mgr. sur 100 gr. d'alcool.	poids spéc. de la solution saturée à 25°.0.
4 gr. méta + 0.5 gr. para + env. 50 gr. d'alcool	0	0.8282
4 „ „ + 0.5 „ „ + 0.1936 gr. *ortho* + 50.95 „ „	379.9	0.8295
4 „ „ + 0.5 „ „ + 0.3976 „ „ + 55.38 „ „	717.9	0.8309
4 „ „ + 0.5 „ „ + 0.6014 „ „ + 53.52 „ „	1123.9	0.8324
4 „ „ + 0.5 „ „ + 0.7980 „ „ + 49.87 „ „	1600.2	0.8343
4 „ „ + 0.5 „ „ + 2.5 „ „ (sol. saturée des trois)	—	0.8371

Il était indispensable de savoir si tout l'orthodinitrobenzène entrait en solution. Dans ce but nous avons mis ensemble 0.8 gr. de cette substance avec 50 gr. d'alcool. Déjà après une rotation de $^1/_2$ heure tout était entré en solution.

La représentation graphique de ces résultats montre que l'augmentation du poids spécifique est très sensiblement proportionelle à la quantité de l'isomère ortho:

Poids spécifiques de solutions saturées de méta et para, contenant des quantités croissantes d'ortho.

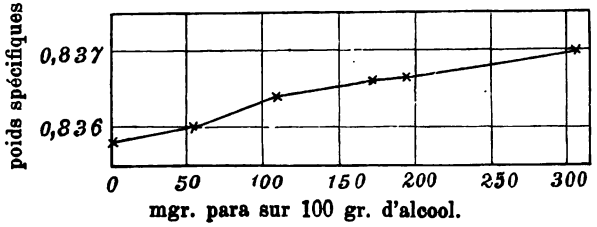


Voici les résultats en ajoutant des poids connus de para à la solution saturée d'ortho et méta.

Flacons contenant	para en mgr. sur 100 gr. d'alcool.	poids spéc.
4 gr. méta + 2.5 gr. ortho	—	0.8358
4 „ „ + 2.5 „ „ + 0.0254 gr. *para* + 46.60 gr. alcool	54.5	0.8360
4 „ „ + 2.5 „ „ + 0.0524 „ „ + 48.14 „ „	108.8	0.8364
4 „ „ + 2.5 „ „ + 0.0996 „ „ + 58.00 „ „	171.8	0.8366
4 „ „ + 2.5 „ „ + 0.0960 „ „ + 49.40 „ „	194.3	0.8366
4 „ „ + 2.5 „ „ + 0.1502 „ „ + 49.02 „ „	306.4	0.8370
solution saturée des trois isomères	—	0.8371

On ne peut aller plus loin ici par suite de la petite solubilité de l'isomère para. Voici la représentation graphique de ces chiffres:

Poids spécifiques de solutions saturées de méta et ortho, contenant des quantités croissantes de para.



On voit par ces chiffres et par ces tableaux, que dans le dosage de l'isomère ortho une unité dans la quatrième décimale du poids spéc. indique 26 mgr., dans celui de l'isomère para ± 26 mgr. sur 100 gr. d'alcool. Cela est en même temps la limite d'exactitude qui peut être atteinte par la méthode, parce que les poids spécifiques sont exacts à une unité de la quatrième décimale.

Disons encore un mot sur les dinitrobenzènes employés. Les isomères ortho et méta provenaient de la maison Kahlbaum et furent employés tels quels, parce qu'ils étaient purs. L'isomère para fut préparé dans mon laboratoire (H) par M. Lehmkuhl suivant la méthode Lobry de Bruyn (ce Rec. **13**, 108). Le produit obtenu fut à la fin décoloré avec du noir animal en solution acétique. Cependant, une légère coloration jaune persistait encore. Le point de fusion fut trouvé d'accord avec celui qui est mentionné par M. L. d. B. Nous (c'est-à-dire H. et L.) n'avons pu obtenir un rendement égal à celui que mentionne l'auteur; le nôtre ne fut que de deux tiers environ du sien.

Voici l'analyse d'un mélange artificiel. Il consistait principalement de l'isomère méta, comme les produits de la nitration du nitrobenzène; pour cette raison il ne fut pas nécessaire d'ajouter encore cet isomère dans les flacons.

Flacons contenant	poids spéc.	trouvé dans 100 gr. d'alcool
0.5 gr. para + 4.254 gr. du mélange + 50.74 gr. d'alcool	0.8312	820 mgr. ortho
2.5 „ ortho + 5.556 „ „ „ + 45.95 „ „	0.8366	194.3 „ para

On déduit de ces chiffres en pour 100:

	Trouvé	le mélange contenait.
Ortho	9.8	9.97
Méta	88.6	88.55
Para	1.6	1.48

Le méta est trouvé par différence (voy. p. 88).

III. Analyse des produits de la nitration.

(Voyez p. 81).

Les préparations de dinitrobenzène, obtenues par les méthodes décrites dans le Chap. I de ce mémoire, ne sont pas absolument pures. Elles contiennent, outre les trois dinitrobenzènes, des traces d'autres corps, qui sont vraisemblablement pour la plupart des nitrophénols, parce que la solution alcoolique de nos préparations était beaucoup plus jaune que celle d'un mélange des dinitrobenzènes purs. Aussi le poids spécifique de la solution alcoolique saturée, en ajoutant à la préparation un peu des isomères ortho et para pour être sûr qu'ils seraient en excès, était un peu plus grand que celui d'une solution saturée des trois isomères purs.

La correction pour cette petite quantité de corps étrangers fut faite au moyen du même principe qui fut appliqué dans la recherche sur les acides nitrobenzoïques (Ce Rec. 18, 281); c'est-à-dire que nous avons introduit dans un flacon des poids connus du mélange et d'alcool, et un surplus des trois isomères; la différence du poids spécifique de la solution saturée ainsi et de celui d'une solution saturée des trois isomères purs fut soustraite des autres poids spécifiques.

Nous avons dosé l'isomère ortho en saturant l'alcool avec la préparation et l'isomère para; on trouva de la même manière l'isomère para en saturant l'alcool avec la préparation et l'isomère ortho; l'isomère méta, contenu dans les préparations dans la plus grande quantité, fut trouvé par différence, comme dans l'analyse du mélange artificiel (voyez p. 90). Chaque analyse exigeait donc la détermination de trois poids spécifiques.

A. *Nitration exécutée à* 0° avec de l'acide nitrique de 98.58 p. 100. Voyez chap. I, 1.

	Introduit dans les flacons.	poids spéc.	trouvé dans 100 gr. d'alcool.	pour 100.
I	2.5 gr. d'ortho + 0.5 gr. de para + 8.50 gr. de la préparation + 56.32 gr. d'alcool	0.8372		
II	2.5 gr. d'ortho + 8.50 gr. de la prép. + 71.01 gr. d'alcool	0.8357	moins de 30 mgr. para	< 0.25
III	0.5 gr. de para + 7.21 „ „ „ „ + 64.46 „ „	0.8309	975 mgr. d'ortho	6.4

Parce que le poids spécifique de la solution I surpasse de 0.0001 celui d'une solution saturée des trois isomères purs, il faut soustraire ce chiffre des deux autres poids spécifiques. Au moyen des tables des pages 88 et 89, on trouve les quantités de para- et d'orthodinitrobenzène, signalées dans la quatrième colonne de ce tableau. On en déduit par un calcul facile, qu'il se trouve dans cette préparation 6.4 p. 100 d'ortho et moins de 0.25 p. 100 de para.

B. 1. *Nitration exécutée à* 30° avec de l'acide nitrique de 94.50 p. 100; durée du procès $11^1/_2$ heures; rendement 67.1 p. 100.

	Introduit dans les flacons.	poids spéc.	trouvé dans 100 gr. d'alcool.	pour 100.
I	6.00 gr. de la prép. + 2.5 gr. d'ortho + 0.5 gr. de para + 50.2 gr. d'alcool	0.8373	correction 0.0002	
II	6.00 „ „ „ „ + 0.5 „ „ + 48.40 „ „	0.8321	1005 mgr. d'ortho	8.1
III	6.00 „ „ „ „ + 2.5 gr. d'ortho + 51.69 „ „	0.8364	82 „ de para	0.7

B. 2. *Nitration exécutée à* 30° avec un acide de 95.9 p. 100. Durée du procès 2 heures. Rendement 73.2 p. 100.

	Introduit dans les flacons.	poids spéc.	trouvé dans 100 gr. d'alcool.	pour 100.
I	8 00 gr. de la prép. + 2.5 gr. d'ortho + 0.5 gr. de para + 52.23 gr. d'alcool	0.8373	correction 0.0002	
II	8.00 „ „ „ „ + 0.5 „ „ „ + 47.55 „ „	0.8338	1433 mgr. d'ortho	8.5
III	8.00 „ „ „ „ + 2.5 „ „ + 53.98 „ „	0.8363	70 „ de para	0.5

B. 3. *Nitration complète à* 30° avec un acide de 97.6 p. 100, laissé en contact avec le nitrobenzène pendant 24 heures.

I	8.00 gr. de la prép. + 2.5 gr. d'ortho + 0.5 gr. de para + 48.06 gr. d'alcool	0.8376	correction 0.0005	
II	8.00 „ „ „ „ + 0.5 „ „ „ + 56.95 „ „	0.8328	1131 mgr. d'ortho	8.1
III	8.00 „ „ „ „ + 2.5 „ „ + 47.95 „ „	0.8371	175 „ de para	1.0

C. 1. *Nitration exécutée à* 0° *en présence de l'acide sulfurique.* Voyez Chap. I, 3.

I	8.00 gr. de la prép. + 2.5 gr. d'ortho + 0.5 gr. de para + 60.74 gr. d'alcool	0.8372	correction 0 0001	
II	8.00 „ „ „ „ + 0.5 „ „ „ + 57.68 „ „	0.8307	663 mgr. d'ortho	4.8
	8.00 „ „ „ „ + 0.5 „ „ „ + 55.74 „ „	0.8308	690 „ „	4.8
III	8.00 „ „ „ „ + 2.5 „ „ + 58.35 „ „	0.8369	238 „ de para	1.7

C. 2. *Nitration exécutée à + 40° en présence de l'acide sulfurique.* Voyez Chap. I, 4.

	Introduit dans les flacons.	poids spéc.	correction.	mgr. dans 100 gr. d'alcool.	pour 100.
I	8.00 gr. de la prép. + 2.5 gr. d'ortho + 0.5 gr. de para + 46.38 gr. d'alcool	0.8381	correction 0.0010		
II	8.00 „ „ „ „ + 0.5 „ „ „ + 54.03 „ „	0.8328	„ 0.0009	1004	6.8
III	4.00 „ „ „ „ + 2.5 „ „ + 53.32 „ „	0.8368	„ 0.0004	109	1.4

Résumons ces résultats dans un tableau.

Nitration à	ortho.	para.	méta.	Remarques.
0°	6.4	< 0.25	93.2	
30°	8.1	0.7	91.2	nitration incomplète
	8.5	0.5	91.0	„ „
	8.1	1.0	90.9	„ complète
0° avec de l'acide sulfurique.	4.8	1.7	93.5	
40° „ „ „ „	6.8	1.4	91.8	

Conclusions.

1°. D'abord on voit dans les tableaux A, B et C, que la correction est fort petite; la quantité des produits accessoires (benzènes polynitrés, nitrophénols, etc.) doit donc être minime. Nous avons déjà mentionné, que les eaux de lavage (Chap. I) ne contiennent aussi que peu de matière organique. On peut donc dire que le procès de la nitration du nitrobenzène est à peu près quantitatif, du moins dans les conditions décrites. Cependant dans la nitration à 40° avec l'acide sulfurique la correction plus grande fait supposer un commencement de nitration ultérieure jusqu'au trinitrobenzène 1, 3, 5.

2°. Comme dans la nitration de l'acide benzoïque, une élévation de température fait accroître les isomères ortho et para, qui d'ailleurs ne forment qu'une partie beaucoup plus petite du produit que dans la nitration de l'acide benzoïque. Car tandis qu'à 0° la quantité d'acide orthonitrobenzoïque formée est de 18.5 p. 100, la nitration du nitrobenzène donne à cette température seulement 6.4 p. 100 de produit ortho. Le groupe nitro dirige donc avec plus de force un nouveau groupe nitro vers la place méta que le groupe carboxyle.

3°. L'influence d'une grande quantité d'acide sulfurique concentré modifie considérablement la proportion des isomères. On sait qu'il en est ainsi dans plusieurs cas, sans qu'on l'ait cependant prouvé par des expériences quantitatives. Nous voyons, que la présence de cet acide diminue la quantité de produit ortho et augmente à peu près d'une quantité égale le produit para.

4°. Les deux nitrations à 30° B 1 et 2 ont été faites avec des acides d'une teneur différente, ce qui a une influence très considérable sur la durée du procès. Car dans le cas 1 la nitration n'est pas encore si loin après $11^1/_2$ heures, que dans le cas 2 après 2 heures. Cependant la proportion des trois isomères n'est que très peu modifiée. Il semble donc

que la présence de l'eau, qui cause une différence si considérable de la durée de la réaction, ne modifie pas la proportion des isomères.

5°. En comparant les résultats des nitrations à 30°, dont les premières sont incomplètes, tandis que dans la troisième la réaction est allée jusqu'au bout, on voit qu'ils ne diffèrent que peu. Il est vrai que la quantité de l'isomère para est plus grande dans le troisième cas; mais la difficulté de le doser aussi exactement que l'isomère ortho est sans doute d'une grande influence. En tenant compte de cette circonstance, les chiffres donnés prouvent, que la proportion des trois isomères reste la même pendant la durée de la réaction; énoncé dont la nécessité a été exprimée dans l'introduction. Remarquons encore, que cela doit être aussi le cas, quand l'équation est moins simple que nous ne l'avions adoptée.

SECONDE PARTIE.

Sur la vitesse de nitration du nitrobenzène.

Introduction.

Le procès de la nitration de corps aromatiques a été étudié deux fois à un point de vue physico-chimique, d'abord par M. Spindler [1]), ensuite par M.M. Giersbach et Kessler [2]); ces travaux sont sortis du laboratoire de Lothar Meyer. Tous les deux ont étudié surtout la nitration du benzène lui-même. M. Spindler a traité le benzène et quelques-uns de ses dérivés avec de l'acide nitrique de différente concentration, et a déterminé la quantité du produit nitré formé après un certain temps à l'aide de la méthode de M. Limpricht. D'après les observations de M. Spindler lui-même cette méthode ne semble pas mériter beaucoup de confiance. Il trouva que l'addition d'un peu d'eau à l'acide nitrique causait déjà une forte diminution de la vitesse de réaction, et

---

[1]) A. 224, 283.

[2]) Z. f. physik. Ch. 2, 676.

qu'elle cessait totalement si la concentration de l'acide nitrique devenait petite. Si la quantité d'eau était un peu considérable, le liquide se séparait en deux couches. Naturellement les vitesses de réaction observées en ces cas ne sont pas comparables à celles qu'on observe quand toute la masse forme un liquide homogène. M. Spindler a encore constaté que le nitrobenzène n'est pas décomposé par l'eau dans les circonstances de ses expériences.

M.M. Giersbach et Kessler ont étudié plus en détail la nitration du benzéne. Le choix de cette substance ne nous semble pas heureux, parce que le produit formé, le nitrobenzène, est encore attaqué assez facilement par l'acide nitrique. Pour la même raison l'emploi qu'ils ont fait du nitrobenzène, pour diluer le liquide, ne nous semble pas être permis. Une autre objection contre leur mémoire c'est qu'ils ont accepté comme poids spécifique du nitrobenzène le nombre 1.185, et comme poids spécifique de l'acide nitrique réel 1.555. Cependant d'après nos observations (v. p. 83), qui s'accordent très bien avec celles de M. Brühl [1]) et de M. Prelinger [2]), le premier de ces chiffres doit être 1,209 à 15°, tandis que d'après M.M. Lunge et Rey [3]) le poids spécifique d'un acide nitrique de 99.67 p. 100 est 1.520 à 15°; celui de l'acide réel doit donc être environ 1.524, comme le démontre une extrapolation.

Parce que dans la plupart des cas ils ont mesuré et non pesé les quantités des substances employées, presque tous leurs chiffres durent être corrigés.

M. Giersbach a examiné le cours de la nitration dans différents mélanges, composés d'acide nitrique et de benzène, dilués par un peu d'eau et quelquefois aussi par du nitrobenzène. Il n'a pas réussi à trouver une formule mathématique, correspondant à ses observations. Pour exprimer le résultat de ses recherches, on peut dire que la vitesse de la réaction diminue rapidement avec le temps; si l'acide

---

[1]) A. **200**, 188. [2]) M. **14**, 358. [3]) Chemiker-Kalender 1899.

était dilué par l'eau ou par le nitrobenzène, la vitesse était beaucoup moins grande, mais elle ne diminuait pas si rapidement. M. Kessler a opéré systématiquement avec des quantités variées de benzène, d'acide nitrique réel, de nitrobenzène et d'eau. Il conclut de ses recherches, qu'une augmentation de la quantité de l'acide accélère la réaction, mais que l'addition de l'eau, du nitrobenzène et même du benzène la retarde, de sorte qu'une partie moins grande de l'acide entre en réaction, quand on augmente la quantité du benzène. Cependant la réaction est retardée beaucoup plus par le nitrobenzène ou l'eau que par le benzène. Une certaine quantité d'eau a une action retardative plus grande qu'une quantité de nitrobenzène du même volume, mais moins grande qu'une quantité contenant le même nombre d'équivalents.

I. Méthode de dosage du dinitrobenzène formé par la nitration du mononitrobenzène.

Pour savoir quelle quantité de nitrobenzène était nitrée après un nombre déterminé de minutes, nous avons opéré ainsi. Le mélange de nitrobenzène et d'acide azotique fut introduit dans un entonnoir à robinet bouché à l'éméri, qui contenait de l'eau et une quantité pesée de mononitrobenzène, environ dix fois plus grande que celle qui fut soumise à la nitration; par exemple 3.1408 gr. furent mis en contact avec l'acide azotique; l'entonnoir contenait 29.97 gr. de nitrobenzène. Parce que l'introduction de l'acide dans l'eau causait une élévation de température assez considérable, on refroidit immédiatement. Le dinitrobenzène qui s'est séparé se dissout rapidement dans le mononitrobenzène en agitant l'entonnoir. Après avoir éloigné la couche aqueuse acide, on lave la solution nitrobenzénique encore une ou deux fois avec de l'eau, ce qui suffit presque toujours pour faire disparaître la réaction acide. On sèche enfin la solution par du sulfate de soude anhydre, avec lequel on la laisse en contact pendant quelques heures.

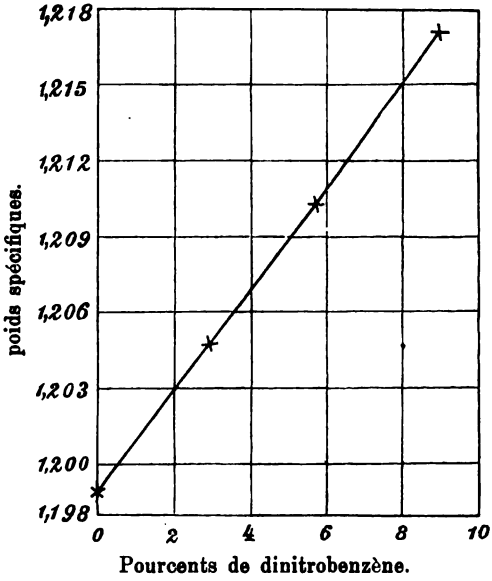
Pour trouver la quantité de dinitrobenzène qui se trouve dans ce mélange, nous avons employé son poids spécifique à une température de 25°.0, qui fut déterminé au moyen des pycnomètres décrits p. 85 de ce mémoire. Voici la table qui donne les poids spécifiques quand on dissout dans le nitrobenzène des poids connus de dinitrobenzène. Pour ce dernier nous avons choisi le produit obtenu par la nitration avec l'acide azotique réel à 0°, voy. p. 81, parce que le but était de connaître la quantité nitrée après un certain laps de temps.

Poids spécifiques à 25°.0.

nitrobenzène pur (voyez p. 83).	1.1987
solution dans le » cont. 2.94 p. 100 de dinitrobenzène	1.2047
» » » » » 5.70 » » »	1.2103
» » » » » 8.93 » » »	1.2171

Les pourcents ont rapport à la solution, pas au nitrobenzène pur.

La représentation graphique se trouve ci-dessous.



Une unité de la quatrième décimale du poids spécifique représente donc 0.049 p. 100 de dinitrobenzène.

Le calcul de la quantité de dinitrobenzène formée se fait ainsi: soient a la quantité de nitrobenzène en contact avec l'acide azotique; b celle qui est introduite dans l'entonnoir; x la quantité de nitrobenzène nitré qu'on veut doser; enfin p les pour cents de dinitrobenzène qu'on déduit du poids spécifique de la solution. Parce que les poids moléculaires du mono- et du dinitrobenzène sont de 123 et 168, la quantité x pèse après sa nitration $x \frac{168}{123}$. La quantité totale de nitrobenzène encore présente est $b + (a - x)$; celle de la solution donc $b + (a - x) + x \frac{168}{123}$. Pour p on a donc

$$p = \frac{x \frac{168}{123}}{b + (a - x) + x \frac{168}{123}} \times 100$$

d'où l'on déduit

$$x = \frac{p\,(a + b)}{136.6 - 0.366\,p}$$

Pour appliquer cette méthode il était d'abord nécessaire de se convaincre, que les lavages de la solution nitrobenzénique et son séchage par le sulfate de soude ne causent pas de changement de son poids spécifique. Nous avons donc fait subir au nitrobenzène les mêmes lavages, puis nous avons dissous dans une autre portion des quantités connues de dinitro, nous avons traité ces solutions de la même manière et enfin pris leur densité.

Voici les résultats:

poids spéc. du nitrobenzène à 25°.0 avant le lavage: 1.1987
„ „ „ „ „ „ après „ „ 1.1984

Le poids spécifique est donc diminué de 3 unités de la quatrième décimale. En effet, l'eau se colorait en jaune en l'agitant avec le nitrobenzène employé. Il en résultera que les poids spécifiques des solutions de dinitrobenzène, traitées avec de l'eau, auront un poids spécifique trop faible de trois unités, et qu'il serait nécessaire d'ajouter ces trois unités au poids

spécifique trouvé. Cependant l'expérience prouve que les résultats sont meilleurs en n'appliquant pas cette correction; la raison en est probablement que l'eau enlève à la solution nitrobenzénique plus de nitrobenzène que de dinitro, de sorte qu'elle devient un peu plus concentrée, ce qui compense la perte en poids spécifique du nitrobenzène lui-même.

En voici les preuves:

Poids spéc. à 25°.0 de solutions de dinitrobenzène dans du mononitrobenzène, traitées avec de l'eau et séchées sur du Na_2SO_4:

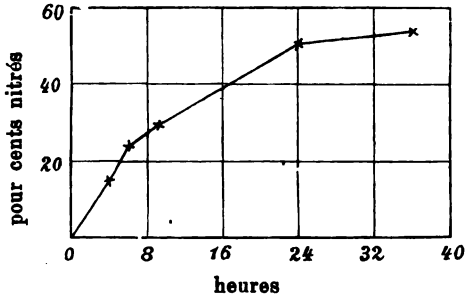
poids spéc.	p. 100 de dinitrobenzène		dinitrobenzène en gr.	
	trouvés.	présents.	trouvé.	présent.
1.2038	2.52	2.58	0.943	0.967
1.2164	8.60	8.55	3.101	3.083

II. Vitesse de nitration. Influences perturbatrices.

A. Nous avons mis dans chacun de cinq flacons environ 3 gr. de nitrobenzène exactement pesé; ils ont été refroidis à 0° et alors nous avons versé dans chaque bouteille 18—20 gr. d'acide nitrique, refroidi également à 0°; l'acide contenait 94.14 p. 100 de $HAzO_3$. Les flacons étaient tenus à 0°, en les plaçant dans une petite glacière. De temps en temps le contenu d'un des flacons était versé dans de l'eau. Nous avons déterminé ensuite la quantité de dinitrobenzène formée par la méthode décrite ci-dessus. Ainsi nous avons trouvé:

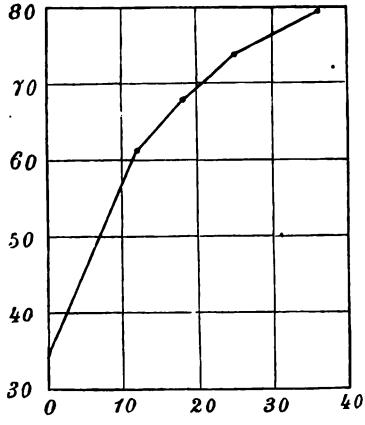
Heures de réaction.	Quantité nitrée en pour cents.
4	15.1
6	23.6
9	29.7
24	50.2
36	53.2

En voici la représentation graphique:



B. Nous avons mêlé 107.51 gr. d'acide nitrique de 93.88 p. 100 avec 12.79 gr. de nitrobenzène, tous les deux refroidis à 0°. Ensuite nous avons partagé ce mélange sur cinq flacons. Les quantités nitrées étaient les suivantes:

Heures de réaction.	Quantité nitrée en pour cents.
temps indéterminé.	34.7
12 heures plus tard.	61.2
18 » » »	68.0
25 » » »	73.9
36 » » »	79.5



dont voici la représentation graphique.

Les courbes ont un cours régulier; cependant, ces données n'indiquent pas une valeur constante pour K dans l'équation

$$\frac{dx}{dt} = K(a - x)(b - x),$$

déjà mentionnée (p. 79). Et encore une équation comme

$$\frac{dx}{dt} = [K - K'(d + x)](a - x)(b - x),$$

dans laquelle K′ est une nouvelle constante et d la quantité d'eau présente dans l'acide nitrique, ne donne pas de résultats satisfaisants. Cette équation exprime que les quantités d'eau présente (d) et formée (x) exercent une influence de retard proportionelle à leur somme.

En effet, l'eau exerce une influence très grande sur la vitesse de nitration; nous en avions déjà vu un exemple p. 95. En voici encore quelques autres.

Durée de la réaction 1 heure; température 0°.

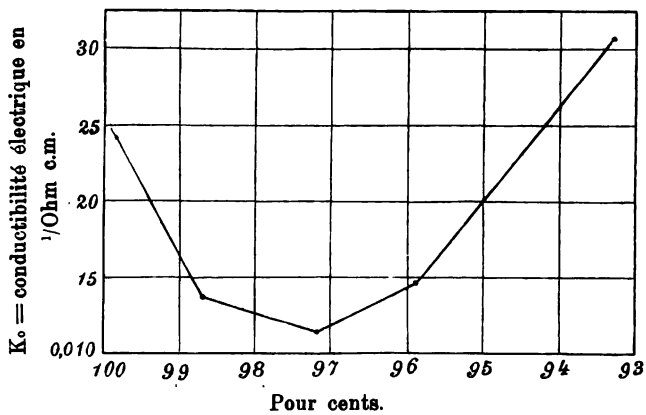
Quantité en mgr. mol. de	I	II	III
Nitrobenzène	24.50	24.67	24.36
Ac. azotique	411.34	407.41	415.10
Eau	76.19	95.83	113.93
Dinitrobenzène formé	7.74	4.22	1.44
Mol. d'eau sur 100 mol. $HAzO_3$.	18.53	23.52	27.43

On voit donc que la quantité de dinitrobenzène diminue rapidement avec l'augmentation de la quantité d'eau. En employant par contre un acide azotique de presque 100 p. 100, la nitration totale se fait dans quelques minutes. On ne peut pas déterminer exactement ce temps, parce qu'il est impossible de tenir la température constante quand on ajoute en une fois l'acide nitrique au nitrobenzène, ce qui est naturellement indispensable. Nous avons mêlé par exemple 3 gr. de nitrobenzène avec 12.5 cM^3. d'acide nitrique de 98.58 p. 100, tous les deux refroidis à 0°. Le mélange fut plongé dans de l'eau glacée; et cependant la température s'élevait de 0° à 11°.5. Il y a encore une autre circonstance qui doit compliquer ce phénomène; c'est l'ionisation de l'acide azotique. Quand l'acide azotique attaque le noyau benzénique, il doit se scinder en HO et AzO_2. L'eau qu'on

y ajoute scindera au contraire la molécule dans les ions $H^{\bullet}$ et AzO_3'. Ce sera donc la partie non ionisée de l'acide qui cause la nitration [1]). Or, dans ces hautes concentrations il est pour le moment encore impossible de déterminer le degré de l'ionisation. Celui-ci est peut-être une fonction complexe de la concentration; du moins la conductibilité électrique de l'acide azotique à hautes concentrations semble l'indiquer. Nous avons déterminé sa valeur à 0° par la méthode Kohlrausch avec le résultat suivant:

p. cents de $HAzO_3$	conductibilité à 0° en $^1/$Ohm. c.M. (K_0) [2]).
99.81	0.02330
98.68	0.01369
97.23	0.01146
95.91	0.01475
93.33	0.03064

En voici la représentation graphique:



qui donne un minimum de conductibilité à environ 97 p. 100.

---

[1]) Je dois cette remarque à M. Ostwald. (H.).

[2]) Voyez Kohlrausch et Holborn, Leitvermögen, p. 1.

Il est donc clair que l'influence de l'eau doit être de nature très compliquée. Cependant, ce n'est pas la seule cause perturbatrice; nous avons observé que le dinitrobenzène exerce aussi une action de retard. En effet, nous avons mêlé à 0° 43.22 gr. d'acide nitrique de 93.8 p. 100 avec 5.85 gr. de nitrobenzène; nous avons divisé ce mélange en deux parties; dans l'une nous introduisîmes 0.5 gr. de dinitrobenzène (c'est-à-dire du produit brut de la nitration du nitrobenzène). Après un peu plus de cinq heures il fut nitré (à 0°)

sans addition de dinitrobenzène 26.5 p. 100
avec „ „ „ 21.6 „ „

Ce retard est considérable quand on observe que le poids moléculaire du dinitrobenzène est de 168, donc environ 9.5 fois plus grand que celui de l'eau; que l'addition d'un poids de dinitrobenzène environ dix fois plus grand que celui de l'eau ajoutée revient donc à l'addition d'un nombre égal de molécules. L'action de retard du dinitrobenzène est donc tout-à-fait comparable à celle de l'eau.

Au contraire l'influence de petites quantités d'acide nitreux n'a pas changé la quantité nitrée; nous nous en sommes convaincus d'une manière tout-à-fait analogue.

Enfin il ne faut pas perdre de vue que les équations différentielles que nous avons données ne sont à rigueur qu'applicables dans le cas de dilution infinie, dont nous sommes bien loin éloignés dans les circonstances choisies, circonstances cependant dans lesquelles le procès de nitration est toujours exécuté. Afin de pouvoir trouver la valeur de la constante de réaction il serait donc nécessaire: 1°. d'exécuter la nitration dans un menstrue diluant qui n'ionise pas l'acide azotique; 2°. de réduire l'influence perturbatrice de l'eau et du dinitrobenzène. On pourrait penser que l'acide sulfurique concentré rendrait ces services; mais nous nous sommes convaincus qu'alors le procès marche si vite, et avec une élévation si considérable de la température, qu'il ne peut être question de l'employer pour ce but.

Conclusion.

Le procès de la nitration, tel qu'il est généralement exécuté, ne peut pas être exprimé dans la forme mathématique simple des réactions bimoléculaires. Car

1°. on est trop éloigné de la dilution infinie, qu'exige l'application de l'équation;

2°. les produits formés, l'eau et le dinitrobenzène exercent une influence perturbatrice très grande.

Ces deux causes rendent impossible en général la solution du problème de la valeur absolue des constantes de vitesse de nitrations, du moins sous les circonstances ordinaires.

Elles expliquent pourquoi M.M. SPINDLER et GIERSBACH et KESSLER ont dû échouer sur ce point.

Groningue, Février 1900.

Laboratoire de l'Université.

Sur l'éther méthylique, l'amide et la solubilité du sel d'argent de l'acide valérique droit (acide méthyl-2-butanoïque),

par *M.* H. J. TAVERNE.

J'ai préparé l'éther méthylique ainsi que l'amide de l'acide valérique droit pour voir si, en employant les méthodes ordinaires pour leur préparation, on obtiendrait peut-être des dérivés gauches ou inactifs. L'examen démontra que l'activité optique n'est pas perdue et que les deux substances nommées sont dextrogyres. Comme elles ne sont pas mentionnées dans la littérature, je décris en même temps leur préparation et quelques-unes de leurs propriétés.

Je partis de l'acide valérique droit (acide méthyl-2-butanoïque), que j'avais obtenu comme produit de décomposition de la convolvuline [1]).

Pour préparer l'éther j'ai ajouté à 20 gr. de l'acide 40 gr. d'alcool méthylique anhydre; j'ai saturé d'acide chlorhydrique sec le mélange, d'abord en le refroidissant avec de la glace, ensuite en élevant peu à peu la température jusqu' à 40° et en l'y maintenant pendant une heure. Après le refroidissement le liquide fut versé dans de l'eau glacée, et l'éther huileux qui se précipita fut séparé de la liqueur aqueuse. En ajoutant du sel marin à celle-ci je pus encore isoler une petite quantité de l'éther. Celui-ci fut lavé d'abord avec une solution diluée de carbonate de soude,

---

[1]) Ce Recueil XIII p. 197.

puis avec de l'eau; ensuite on le sécha sur du chlorure de calcium. Le poids de l'éther sec était de 18 grammes.

L'éther bout à 115° sous une pression de 760 m. m.; il exhale une agréable odeur; son poids spécifique est de 0.8931 à 15° (déterminé avec la balance de Westphal). Il est dextrogyre; dans un tube de 10 c. m. à 16° la déviation à droite était de 14° 29′ (en observant avec un polarimètre à pénombre), correspondant à un pouvoir rotatoire spécifique

$$[\alpha]_D = \frac{\alpha}{l \cdot d} = + 16° 13'.$$

Une analyse élémentaire donna le résultat suivant.

0.2056 gr. donnèrent 0.1926 gr. H_2O et 0.4666 gr. CO_2.

Trouvé		Calculé pour $C_6H_{12}O_2$
10.41	H	10.34
61.89	C	62.07

L'amide fut préparée en chauffant pendant 6 heures au bain-marie dans un tube scellé 3 gr. de l'éther avec 30 gr. d'ammoniaque; les deux couches qu'on observe d'abord disparaissent peu à peu. Le liquide, évaporé au bain-marie, laisse un résidu huileux qui se figea. Comme il sentait l'acide valérique, je l'ai dissous dans l'éther et j'ai agité le liquide avec une solution diluée de carbonate de soude; après l'avoir lavé ensuite avec de l'eau, je l'ai séché sur du chlorure de calcium et j'ai laissé évaporer l'éther.

L'amide est soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool et le chloroforme. L'éther de pétrole la dissout très peu à froid, un peu plus à chaud; par le refroidissement elle se dépose en paillettes. Sa solubilité dans le benzène est petite à froid, assez considérable à chaud; en se refroidissant le liquide devient d'abord gélatineux; après quelques heures des cristaux se déposent. Le point du fusion de l'amide, cristallisée dans le benzène, se trouve à 111°.

L'amide aussi est dextrogyre; une solution de 1 gr. dans 9 gr. d'eau dans un tube de 10 c. m. à 17° tourna le plan

de polarisation de 1° 52′ à droite. Le poids spécifique étant égal à 1.005 à 15°, on trouve

$$[\alpha]_D = \frac{100\,\alpha}{p\,.\,l\,.\,d} = +\,18°\,19'.$$

Les analyses donnèrent les résultats suivants.

0.202 gr. donnèrent 24.7 c. c. d'azote à 18° et sous une pression de 754 m. m.

0.2422 gr. donnèrent 0.2380 gr. H_2O et 0.5272 gr. CO_2.

Trouvé		Calculé pour $C_5H_{11}OAz$
14.01	Az	13.80
10.92	H	10.89
59.36	C	59.40

Qu'il me soit permis de dire en terminant quelques mots sur la solubilité du sel d'argent de l'acide valérique droit. Je l'avais trouvée [1]) égale à 1.16 p. sur 100 p. d'eau; M. Marckwald [2]) au contraire trouva le nombre 0.680 pour un sel, obtenu d'un acide qu'il avait préparé lui-même, et 0.732 pour un sel, obtenu d'un acide que je lui avais envoyé. Ces différences me déterminèrent à contrôler mes chiffres, et à comparer la solubilité de mon sel avec celle du sel de M. W., dont celui-ci avait eu la bonté de m'envoyer un échantillon.

Au lieu de titrer avec du rhodanate d'ammonium j'ai employé la voie sèche. J'ai préparé les deux solutions de la manière suivante. J'ai chauffé en tubes scellés, au bain-marie, pendant une heure et en agitant les sels en excès avec de l'eau. J'ai agité pendant quatre heures les tubes encore chauds, dans lesquels il y avait beaucoup de matière indissoute, et j'ai filtré ensuite 50 c. c. du liquide de chaque tube (la température étant alors 15°). J'ai évaporé enfin ces liquides dans des creusets de porcelaine en ajoutant

---

[1]) Ce Recueil XIII p. 200.

[2]) Berichte 32, p. 1094.

de l'acide chlorhydrique, j'ai chauffé les résidus et j'ai pesé.

J'ai trouvé les résultats suivants.

50 c. c. de la solution du sel de M. Marckwald donnèrent 0.2392 gr. de résidu, ou 0.696 gr. de sel d'argent dans 100 c. c. de solution.

50 c. c. de la solution de mon sel donnèrent 0.2512 gr. de résidu, ou 0.731 gr. de sel d'argent dans 100 c. c. de solution.

Ces résultats sont donc d'accord avec ceux trouvés par M. Marckwald.

Comme je n'ai plus les notes, ayant rapport à ma première détermination de la solubilité du sel en question, je ne puis vérifier quelle erreur a été commise. J'ai toujours titré avec le même liquide; il est donc probable que je me sois trompé en en déterminant le titre, par exemple en prenant pour le poids atomique de l'argent 180 au lieu de 108.

Leide. *Laboratoire*
de chimie organique de l'université.

Méthode générale de préparation des dérivés sulfoniques au moyen de bisulfures,

PAR *M.* J. J. BLANKSMA.

(*Communication provisoire*).

Le bisulfure de sodium n'a été appliqué que très peu en chimie organique. Il y a une cinquantaine d'années CAHOURS a fait réagir le bisulfure de potassium sur le chlorure de méthyle et sur le sulfovinate d'éthyle [1]). Il a obtenu ainsi à l'état de pureté les bisulfures de méthyle et d'éthyle. Avant lui ZEISE [2]) s'était occupé déjà de l'étude de l'action de l'acide sulfovinique sur le penta- et trisulfure de potassium (hepar sulfuris); il a obtenu alors le bisulfure d'éthyle, qu'il nomma „thialöl". MORIN quelque temps après a répété cette expérience, il donne l'analyse complète du bisulfure [3]).

CAHOURS, en oxydant le bisulfure de méthyle, a obtenu entre autres un nouvel acide qui probablement a été l'acide méthylsulfonique $CH_3 . SO_3H$ [4]); il a signalé également la formation d'un trisulfure en se servant du polysulfure de potassium.

---

[1]) Ann. de Chimie et Phys. 3e série, T. 18, 257. Ann. der Chem. 61, 92.

[2]) Ann. der Chem. 11, 1.

[3]) Ann. der Chem. 32, 267.

[4]) MUSPRATT. Jahresbericht der Chem. 1850. 453.

Les bisulfures organiques, dont on connaît un assez grand nombre de représentants, ont été préparés depuis en partant des mercaptanes, car deux molécules de ces substances perdent facilement sous l'influence de l'oxygène ou d'un halogène les deux atomes hydrogène des deux groupes S H, les deux restes des molécules s'unissant ensuite pour former les bisulfures. C'est une méthode générale, découverte par Kekulé et Linnemann [1]).

Il y a quelques mois je m'occupais de l'étude de l'action du monosulfure de sodium sur quelques corps nitrés aromatiques. M.M. Nietzki et Bothof [2]) avaient prouvé déjà que cette substance transforme l'o- et le p-chloronitrobenzène en sulfures correspondants $AzO_2 . C_6H_4 . S . C_6H_4 . AzO_2$, le chlore étant éliminé par conséquent.

Comme par les recherches de M. Laubenheimer [3]) et de M. Lobry de Bruyn [4]) il avait été prouvé que dans l'o- et le p-dinitrobenzène un des groupes nitro se prête également à plusieurs substitutions directes, il me parut intéressant d'étudier la conduite de ces derniers corps par rapport au monosulfure de sodium.

L'expérience démontrait que pour l'o-dinitrobenzène un des groupes nitro est éliminé aisément sous forme de nitrite de sodium, tandis que se forme le corps $AzO_2 . C_6H_4 . S . C_6H_4 . AzO_2$, mais qu'au contraire pour le p-dinitrobenzène la réduction l'emporte sur la substitution [5]).

---

[1]) Ann. der Chem. **123**, 273.

[2]) Ber. **27**, 3261, **29**, 2774.

[3]) Ber. **9**, 1828, **11**, 1155.

[4]) Ce Rec. **13**, 121 e. s.

[5]) Voir le procès-verbal de la séance de l'Académie royale d'Amsterdam du 25 Nov. 1899, p. 299.

Après avoir achevé ces expériences, j'ai vu que M.M. Rinne et Zincke, Ber. **7**, 1374 et M. Laubenheimer, Ber. **11**, 1156, ont probablement réalisé la même réaction; en faisant réagir le sulfure d'ammonium sur l'o-dinitrobenzène, ils ont constaté la formation d'un corps contenant du soufre et de l'azote, point de fusion 170°; à cause de la petite quantité qu'ils en ont eu, ils ne l'ont pas étudié de plus près.

L'idée me vint ensuite d'examiner également le bisulfure de sodium, Na_2S_2, dont on pouvait préparer aisément une solution alcoolique en dissolvant ensemble une molécule de Na_2S et un atome de S.

Les résultats des premières expériences étant positifs [1]), je les ai étendues sur un assez grand nombre de substances qui se prêtent à une substitution. Dans tous les cas des bisulfures se sont formés; de plus comme ces bisulfures, comme on sait, peuvent être transformés souvent en acides sulfoniques en les oxydant par l'acide nitrique, j'ai pu préparer aisément un certain nombre de ces derniers corps.

Ceci présente encore un intérêt plus grand, parce que, en appliquant cette méthode indirecte, on est à même de se procurer aisément des dérivés sulfoniques, qu'on ne peut pas obtenir par la méthode directe ou n'obtenir que difficilement. Voici plusieurs exemples de l'application de cette méthode. L'o-dinitrobenzène et l'o-chloro- et bromonitrobenzène sont transformés aisément en o-o-dinitrodiphényldisulfure $AzO_2 . C_6H_4 . S . S . C_6H_4 . AzO_2$ et puis en acide o-nitrosulfonique.

Le parachloronitrobenzène donne les dérivés correspondants. — Le p-p-dinitrodiphényldisulfure, obtenu déjà par Leuckart [2]), fond à 170°; à une température d'environ 134° cette substance a un point de transition.

Dans le dichloro-(bromo-)nitrobenzène 1. 4. 2. et le chloro- et bromodinitrobenzène 1. 2. 4. un atome de l'halogène est substitué aisément par l'action du bisulfure; les substances obtenues, oxydées par de l'acide nitrique, donnent les dérivés sulfoniques correspondants. Le chlorure de benzyle et son dérivé orthonitré se prêtent également à une substitution; les bisulfures obtenus, oxydés par de l'acide nitrique, ne donnent cependant d'acides sulfoniques que partiellement;

---

[1]) Procès-verbal de la séance de l'académie royale d'Amsterdam du 25 Nov. 1899, p. 299.

[2]) J. Pract. Ch. (2), 41, 199.

l'oxydation continue en majeure partie jusqu'à la formation du groupe carboxyle.

J'ai déjà remarqué que CAHOURS a prouvé dès 1847, que le chlorure de méthyle sous l'influence du bisulfure de potassium engendre la formation du bisulfure de méthyle; en 1886 M. MILCH [1]) a transformé le bromure d'éthyle en bisulfure au moyen de K_2S_2; à mon avis ces deux exemples sont les seuls dans lesquels la réaction entre un bisulfure métallique et un dérivé halogéné de la série aliphatique ait été étudiée.

Il n'est pourtant pas étonnant que d'autres carbures halogénés se comportent de la même façon. C'est ainsi que j'ai constaté que le bromure d'allyle et le bromure d'éthylène sont transformés aisément en bisulfures dont le dernier par oxydation donne quantitativement l'acide éthylènedisulfonique, et qu'il en est de même ainsi en ce qui concerne le monochloroacétate de soude; le bisulfure $NaOOC.CH_2.S.S.CH_2.COONa$ donne par oxydation l'acide sulfoacétique. De l'ensemble de toutes ces expériences il est permis de tirer la conclusion, que l'introduction dans une molécule du groupe SO_3H, au moyen d'un bisulfure alcalique, présente la même généralité que la synthèse des acides organiques au moyen du cyanure de potassium. Je publierai plus tard les particularités de cette étude, que je vais étendre encore dans quelques directions.

Amsterdam, Mars 1900.

Laboratoire
de Chimie organique de l'Université.

---

[1]) OTTO et RÖSSING, Ber. **19**, 3131.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Sur le peroxy-sulfate et le peroxy-acétate d'argent,

PAR *M.* E. MULDER.

(*Sixième Mémoire*).

Il s'agit dans ce Mémoire d'abord de données nouvelles concernant le peroxy-sulfate d'argent, et surtout sa composition, se fondant sur une base relativement plus solide, grâce aux changements plus ou moins méthodiques introduits dans la préparation. Ces données seront suivies des résultats d'une étude préliminaire de l'électrolyse de l'acétate d'argent, ayant en premier lieu cela d'intéressant, que le sujet en question, à savoir les combinaisons du bioxyde d'argent (Ag_2O_2) avec les sels d'argent d'oxy-acides, est désormais transporté au domaine de la chimie du carbone, ce qui lui a donné une plus grande importance. Cette extension du sujet n'est du reste pas inattendue, vu qu'elle fut déjà annoncée comme étant assez probable dans le mémoire précédent.

Discussion des circonstances, pouvant influencer la quantité et la pureté du peroxy-sulfate d'argent, et des composés analogues. Quoique

le rendement soit relativement d'importance inférieure, on a vu pourtant auparavant dans le cas de l'électrolyse du sulfate d'argent, et on le verra plus loin dans un degré plus prononcé dans l'électrolyse de l'acétate d'argent, que la question du rendement peut se faire sentir, et cela surtout quand il se présente la difficulté de se procurer la quantité exigée pour une analyse d'une exactitude désirée. Et on commence par conséquent avec la question du

Rendement. La quantité déposée à l'anode dépend (toutes choses étant d'ailleurs égales):

1°. de l'intensité du courant électrique;

2°. de la concentration (soit de la quantité de matière dans l'unité de volume, soumise à l'électrolyse).

Mais cette quantité est aussi fonction:

3°. de la surface de l'anode (la cathode est censée d'avoir une surface excessivement grande);

4°. de la vitesse de décomposition du produit noir d'électrolyse comme tel (en supposant, que celui-ci soit séparé de la solution);

5°. de la vitesse de décomposition de ce corps noir, placé dans les circonstances répondant à celles de l'électrolyse, étant donc en premier lieu en contact avec la solution, ce qui aura relativement beaucoup d'influence sur cette vitesse;

6°. du temps employé; à prendre dans ce sens, que la grandeur des cristaux (etc.) peut influencer sur le temps exigé et vice-versa, soit pour l'unité en poids de 1 gr.. L'influence du temps n'est par conséquent pas à prendre dans le sens ordinaire, quand le temps est une simple fonction de la quantité produite. Généralement, la vitesse de décomposition (voir sub 5) sera en raison inverse de la grandeur des cristaux, et le rendement en raison directe avec cette grandeur; entre autres, parce que le corps en question fonctionne comme anode, et la solution comme telle aura, dans un degré moins prononcé, une influence perturbatrice;

7°. de la vitesse de neutralisation de l'acide devenu libre, et par conséquent de la méthode employée, p. e. neutralisation par du carbonate d'argent ou d'une autre façon (voir plus tard);

8°. de la température, à laquelle l'électrolyse est faite; et encore de beaucoup d'autres facteurs.

Qualité (*pris dans le sens de pureté*). Celle-ci dépend (toutes circonstances étant d'ailleurs égales):

1°. d'abord de la relation entre la quantité du produit d'électrolyse dans l'unité de temps, et de la quantité de l'oxygène mis en liberté par suite de l'électrolyse, dans le même temps;

2°. par conséquent (voir en haut „rendement") la qualité (pureté, composition) du produit d'électrolyse dépend généralement des mêmes facteurs, dont est fonction le rendement.

Cela étant ainsi, la grandeur des cristaux et plusieurs autres facteurs y sont de même compris (voir en haut „rendement"). On comprend, que le tout (soit quantité et qualité du produit d'électrolyse) dépend de la relation entre la vitesse de décomposition, sous les circonstances de l'électrolyse, et la vitesse de production, la grandeur des cristaux jouant encore un rôle dans le lavage et l'analyse du produit. Cette grandeur des cristaux, déjà nommée quelques fois, dépend de quantité de circonstances comme: de l'intensité du courant, concentration, forme et superficie de l'anode, vitesse de décomposition pendant l'électrolyse, etc..

Presque tous ces facteurs, soit l'intensité du courant, la concentration, les trois sortes de vitesses données en haut, le temps, la grandeur des cristaux, la température (aussi la pression) etc., dépendent en général les unes des autres, de telle manière, que chacune dépend de la somme des autres. Mais cela n'exclut pas, qu'on puisse regarder

comme étant des facteurs de premier ordre (en travaillant à la température ordinaire):

1°. l'intensité du courant électrique;

2°. la concentration de la solution;

3°. la vitesse de neutralisation de la solution pendant l'électrolyse; et enfin

4°. le temps, pris dans le sens indiqué en haut (voir pag. 116);

et ce sont surtout ces facteurs, qu'on voulait soumettre à quelque discussion en vue du rendement et de la composition du produit d'électrolyse.

Intensité. On n'insistera pas pour le moment sur l'intensité du courant électrique, la pile thermo-électrique [1]) semblant répondre assez bien au but proposé dans les cas qui nous occupaient, l'intensité étant telle, qu'elle permet:

a. la formation de cristaux d'une dimension suffisante;

b. par conséquent une cohésion suffisante des molécules du corps formé; et

c. en général un rapport favorable entre la production et la vitesse de décomposition (pendant l'électrolyse), en vue de l'acide devenant libre, soit par suite de l'électrolyse comme telle, soit par suite de la formation du corps noir à l'anode.

Neutralisation. Dans le cas de l'électrolyse du sulfate d'argent, et comme on verra plus loin encore dans un degré plus prononcé dans l'électrolyse de l'acétate d'argent, il faut absolument neutraliser la solution, rendue acide d'une façon permanente (voir en haut), de sorte que la neutralisation doit se faire de même continuellement. Mais cela n'exclut pas d'admettre l'existence d'un système d'équilibre, comprenant aussi la présence d'une certaine quantité d'acide libre, la réaction dominante faisant naître une quantité considérable d'acide. On reviendra plus loin sur cette question, et on verra alors, que le dit système d'équilibre

---

[1]) Voir ce Rec. T. XV, p. 3.

dépend entre autres de la nature du sel soumis à l'électrolyse.

Concentration. C'est un facteur capital, comme cela s'entend; et il faut tâcher d'avoir, entre certaines limites, un maximum de sel à offrir à l'oxygène électrolytique dans l'unité de temps. Mais on hésitait d'abord dans l'électrolyse du sulfate d'argent de se servir d'une solution saturée de ce sel, craignant d'en voir se déposer quelque peu; on avait pourtant l'intention de poursuivre ce point expérimentalement. Et comme on pourra s'en convaincre plus tard, les données analytiques parlent en faveur d'une solution saturée du sel soumis à l'électrolyse, en premier lieu du sulfate d'argent. Après avoir fait le premier pas dans cette direction, on pouvait se permettre un second, en prenant soin que la solution fût toujours saturée; celle-ci, en allant de l'anode à la cathode, passa par deux filtres, le premier contenant du carbonate d'argent pour la neutralisation, et le second du sulfate d'argent, afin de maintenir la solution plus ou moins saturée (voir plus loin ce point traité plus amplement à l'occasion des analyses de produits préparés d'après cette méthode nouvelle).

Temps. En partant au début de l'étude du corps en question d'une solution à demi saturée, on était assez borné quant au temps disponible pour l'électrolyse, vu la quantité du sulfate d'argent faisant partie du corps noir, la concentration de la solution diminuant sans cesse. Une solution saturée permet au contraire de prendre un temps plus long; mais, en prenant soin que la solution reste saturée d'une façon permanente pendant l'électrolyse, le temps n'intervient plus d'une façon si compliquée (voir pag. 116), et seulement plutôt comme un facteur dans le sens ordinaire (voir auparavant).

Comparaison de l'électrolyse de l'azotate d'argent avec celle du sulfate d'argent. Pour plus de clarté comparons ces deux sels soumis à l'électrolyse; l'un, l'azotate d'argent, se prête très bien à cette opé-

ration, les petits cristaux s'agglomérant sous forme d'aiguilles ramifiées d'une dimension relativement grande, et dans une quantité vraiment étonnante; on voit les aiguilles se former et tomber à l'anode au fond du petit réservoir (en verre), où les cristaux grandissent en jouant le rôle d'anode. Et en autant d'heures, que le sulfate d'argent demande de jours, on a une quantité de peroxy-azotate d'argent, beaucoup supérieure en tous égards à celle que fournit le sulfate d'argent. Quelle est la cause principale de cette différence, en se servant d'un courant électrique de la même intensité (à la température ordinaire, et la même disposition de l'appareil, sauf pour ce qui regarde la neutralisation en opérant avec le sulfate d'argent)? C'est en premier lieu la différence en concentration, presque illimitée pour l'azotate d'argent, et très limitée pour le sulfate d'argent. De là probablement une conductibilité électrique relativement très grande chez l'azotate d'argent et petite chez le sulfate d'argent. L'expérience est basée en premier lieu sur la conductibilité de la solution pour le courant électrique; la résistance à vaincre par le courant est en raison inverse de la conductibilité.

La grande différence en concentration le rend encore très clair, pourquoi une neutralisation n'est point du tout exigée dans l'électrolyse de l'azotate d'argent, et est au contraire absolument nécessaire en cas de l'électrolyse du sulfate d'argent. Cela tient à ce que le système d'équilibre (pendant l'électrolyse) permet la présence de plus d'acide par suite de celle d'une très grande quantité d'azotate d'argent; la quantité de sulfate d'argent présente est au contraire environ cent fois moindre[1]), ce qui explique pour ainsi dire tout, vu nos connaissances de l'équilibre chimique.

Encore sur la quantité et la qualité du produit noir. En revenant sur le sujet qui nous occupe, il

---

[1]) Voir ce Recueil, T. XVII, p. 272.

est à remarquer que le maximum en rendement se présentera en cas d'un maximum de concentration, rendue constante; de sorte qu'on n'est pas limité quant au temps (voir auparavant et plus tard). Aussi dans ces circonstances on aura (ceteris paribus) le maximum en intensité du courant électrique. Et pour ce qui concerne la pureté du produit noir, soit: $5\,Ag_2O_2 . 2\,(SO_4Ag_2 . 3\,O)$, qui se décompose ainsi:

a. $5\,Ag_2O_2 . 2\,(SO_4Ag_2 . 3\,O) =$
$5\,Ag_2O_2 + 2\,SO_4Ag_2 + 3\,OO$;
b. $2\,Ag_2O_2 + 2\,SO_4H_2 = 2\,SO_4Ag_2 + OO + 2\,H_2O$.

la vitesse de décomposition comme telle du produit noir n'influencera pas beaucoup la pureté du produit, mais plutôt celle de la décomposition, en présence de la solution (plus ou moins neutralisée).

La grandeur des cristaux (et des aiguilles formées par ceux-ci) peut avoir aussi un maximum, vu la solubilité limitée; on n'a pas trouvé moyen jusqu'à présent d'y remédier (voir en bas).

Sur l'introduction d'un autre principe dans la construction de l'appareil. L'appareil, tel qu'il fonctionne à présent avec la vis d'Archimède, enlève environ 1 litre de la solution en 3 heures, soit 8 litres en 24 heures ou un jour (nuit en jour). Il faut pourtant considérer les circonstances qui se présentent. D'abord, que la solution est prise près de l'anode (en forme de fil de platine), qui est placée avec l'une de ses extrémités au fond du petit réservoir en verre, celui-ci se trouvant dans le grand réservoir de platine. Ce petit réservoir est en communication avec le grand réservoir par la solution même, qui surnage le petit réservoir. Or, on trouvera pendant l'électrolyse dans le petit réservoir en général relativement plus d'acide libre, que près de la cathode en dehors. Et, quand on dit, qu'en 24 heures 8 litres de solution sont enlevés (qui

reviennent à la cathode, après avoir été filtrés par du carbonate d'argent, afin de se neutraliser, et puis sur du sulfate d'argent, pour se saturer de ce sel), on doit tenir cela en considération. Ce qu'on voulait observer pour ce qui concerne l'introduction d'un autre principe, c'est qu'une neutralisation par du carbonate d'argent n'est pas nécessaire, vu, ce qui au fond est le même, qu'on peut se passer d'une pompe pendant l'électrolyse (appliquée en vue d'une neutralisation). Car on comprend, qu'on pourrait laisser affluer une solution saturée, et cela d'une façon permanente et constante, en laissant écouler la même quantité; la première opération ayant lieu près de l'anode, et la seconde près de la cathode (ou vice-versa, ce qui ne fera pas une grande différence). Tout cela exige pourtant une disposition spéciale, et une grande quantité de solution (à neutraliser après l'électrolyse pour une préparation suivante du produit noir).

Or, on pourrait aussi suivre un autre chemin, et faire l'électrolyse dans un bain contenant une plus grande quantité de solution, ce qu'on a fait déjà du reste dans une expérience antérieure [1]), et cela de cette manière, que le grand réservoir de platine (contenant le petit réservoir en verre) se trouve dans ce bain de grandes dimensions; en comptant du reste sur la diffusion de la partie de la solution rendue acide par l'électrolyse, et de l'autre partie du bain.

On s'est demandé, si la première modification, donnée en haut, ne touche pas à un point assez important quant au sujet qui nous occupe (soit p. e. l'électrolyse du sulfate d'argent), à savoir la concentration, ou proprement dit, la vitesse d'électrolyse. La question s'est posée, si on pourrait créer une disposition telle, que l'électrolyse se fasse plus facilement, et cela par l'introduction d'un nouveau principe, soit de donner à la solution soumise à l'électro-

---

[1]) Voir le Mémoire précédent Rec. T. XVIII, p. 96.

lyse une grande vitesse (dans une direction à étudier); une solution fraîche (ou filtrée d'une façon permanente; à savoir la même quantité, en cas de neutralisation) étant introduite d'une façon permanente et éliminée en même temps. Pour le moment, on n'insistera pas sur ce sujet, le courant de la solution, cequi doit être admis, dépendant en partie de la vitesse des ions, les premiers agents dans l'électrolyse.

Suite [1]) de l'expérience ayant rapport à la préparation N⁰. 14.

		Sulfate d'argent.	Total.
19ième fois	ensemble environ 5 semaines.		
20 „		0.0101 gr.	0.6068 gr.
21 „			
22 „			
23 „		0.0017 „	0.6085 „
24 „			
25 „			
26 „		0.0018 „	0.6103 „
27 „			
28 „			
29 „		0.0029 „	0.6132 „
30 „			
31 „			
32 „		0.0034 „	0.6166
33 „			
34 „			
35 „		0.0017 „	0.6183 „
36 „			
37 „			
38 „		0.0026 „	0.6209 „
39 „			
40 „	environ 10 semaines.	0.0019 „	0.6228 „
41 „		0.0005 „	0.6233 „

[1]) Voir le mémoire précédent. On traita chaque fois avec 10 c.c. d'eau.

Restait dans le tube 1.0018 et sur le filtre 0.0038 gr., donc ensemble 1.0056 gr. de bioxyde argentique (Ag_2O_2), étant tout ensemble: 1.0056 gr. + 0.6233 gr. = 1.6289 gr., ce qui est 0.0018 gr. de trop, car la matière primitive pesait 1.6271 gr..

Suite de l'expérience ayant rapport à la Préparation N°. 15 [1]).

	Sulfate d'argent.	Total.
19ième fois	0.0035 gr.	0.7523 gr.
20 „	0.0029 „	0.7552 „
21 „	0.0014 „	0.7566 „
22 „	0.0027 „	0.7593 „
23 „	0.0023 „	0.7616 „

Cette quantité de 0.7616 gr. fut traitée avec de l'eau à la température ordinaire, plus tard la solution fut filtrée par un petit filtre (pesé d'abord), et le liquide filtré placé ensuite sous un exsiccateur à vide. Il restait consécutivement, en répétant ces manipulations:

	Sulfate d'argent.	Total.
1ième fois	0.4697 gr.	0.4697 gr.
2 „	0.2402 „	0.7099 „
3 „	0.0182 „	0.7281 „
4 „	0.0037 „	0.7318 „
5 „	0.0029 „	0.7347 „
6 „	0.0019 „	0.7366 „

Le résidu pesait 0.0155 gr. et sur le filtre se trouvait 0.0096 gr., étant tout ensemble 0.7617 gr. (voir en haut 0.7616 gr.).

Le produit de la préparation N°. 15 n'était pas assez pur

[1]) Voir le mémoire précédent, p. 131.

(contenant 4.3 p. 100 d'oxygène excédant), et la quantité trouvée de sulfate d'argent était trop grande (trouvé 39.16 p. 100 pour 0.7366 gr.).

Expérience avec la préparation N°. 19. On suivit la même méthode qu'avec N°. 17 (et N°. 18) pour ce qui concerne la préparation (voir en bas). Le but de l'expérience suivante est de connaître l'influence de l'eau sur le corps en question (le peroxy-sulfate d'argent) à la température ordinaire, et le chemin suivi fut celui-ci. Le produit fraîchement préparé (donc encore humide, ayant été lavé avec de l'eau comme à l'ordinaire, jusqu'à ce qu'il ne se présente plus de réaction dans l'eau de lavage avec de l'acide chlorhydrique dilué), d'un poids inconnu, fut introduit avec de l'eau dans une capsule (pesée d'avance); on décanta ensuite, on ajouta environ 25 c. c. d'eau; après un repos de sept jours on répéta l'opération.

Les résultats sont donnés ci-dessous.

	Durée en jours.	Sulfate d'argent.	Total.
1ière fois	5	0.1474 gr.	0.1474 gr.
2ième „	5	0.1443 „	0.2917 „
3 „	7	0.1038 „	0.3955 „
4 „	7	0.064 „	0.4595 „
5 „	7	0.0219 „	0.4814 „
6 „	7	0.0119 „	0.4933 „
7 „	6	0.0051 „	0.4984 „
8 „	59	0.0231 „	0.5215 „
9 „	7	0.0028 „	0.5243 „
10 „	27	0.0037 „	0.528 „
11 „	14	0.0047 „	0.5327 „
12 „	16	0.0022 „	0.5349 „
13 „	19	0.0018 „	0.5367 „
14 „	19	0.0024 „	0.5391 „
15 „	61	0.0041 „	0.5432 „
16 „	90	0.0064 „	0.5496 „

Le résidu dans la capsule pesait 0.7394 gr., et sur le filtre 0.1328 gr., soit ensemble 0.8722 gr.

En préparant le N°. 19 il était plus facile de maintenir neutre la solution que dans des préparations antérieures. La raison en est bien, que le carbonate d'argent devient plus granuleux par le temps, ou peut-être cristallin [1]), de sorte qu'en filtrant la solution rencontre moins de résistance. Après avoir travaillé quelque temps on ne voyait non plus tant de fissures qu'auparavant dans la masse entière du carbonate d'argent. De sorte, que le résultat de tout serait bien un contact plus parfait entre la solution et le carbonate d'argent, et par suite une neutralisation plus avancée.

Pour revenir à l'expérience on avait de même en vue de connaître la teneur de la matière noire en sulfate d'argent libre; en supposant toutefois que l'eau n'influence pas d'une façon sensible la décomposition spontanée du produit noir (ce qui est bien le cas pour le peroxy-azotate d'argent). Mais l'expérience nous apprend au contraire, que l'influence perturbatrice de l'eau est relativement très grande (voir les données en haut).

Analyse de la préparation N°. 22 (voir plus loin quant à N°. 20 et N°. 21). Modification de l'appareil [2]). L'appareil subit encore une modification, dans le but d'éviter un changement notable de la position verticale de l'axe du cylindre, faisant corps avec l'horlogerie. Car on reconnut, que la manivelle (mobile), servant pour le cylindre, était trop longue (par suite de la disposition de l'appareil entier), et cette faute s'était fait sentir probablement autrefois. On y remédia, en laissant passer la manivelle par une lame de fer (solidement fixée), comme point d'appui. L'appareil (ayant été d'abord démonté et monté de nouveau, et le cylindre placé verticalement) fonctionne depuis ce temps d'une façon plus régulière.

Préparation N°. 22. Celle-ci fut faite avec une solution saturée. La neutralisation permanente laissant peu

---

[1]) Dict. de Wurtz, Supplém. II, p. 366 (1892).

[2]) Voir le mémoire précédent.

à désirer, il était relativement de beaucoup d'intérêt de savoir, si la concentration a une influence sensible sur la composition du produit, et par conséquent sur la formule donnée, ces concentrations ayant la relation (voir auparavant) de 1 : 2. La concentration étant plus grande, la production du corps noir de l'électrolyse s'augmentait (dans le même temps), et en deux jours on pouvait disposer d'une quantité de 2.4588 gr. (et cela après transport dans le grand tube, ce qui ne se fait pas sans perte plus ou moins notable; voir auparavant p. e. préparation N°. 15, etc.). Il est encore à mentionner que, quelques moments avant la fin de l'expérience, l'appareil faisait défaut par une raison quelconque (il se peut p. e. que le filtre soit venu en contact avec la vis d'Archimède).

On dosa l'oxygène excédant de l'oxy-sulfate d'argent ($SO_4 . zO . Ag_2$). En traitant la quantité de 2.4588 gr. de matière à chaud avec de l'eau, en pesant ce qui reste après évaporation de l'eau, on trouva 2.3442 gr., offrant par conséquent une différence de 0.1146 gr., ou 4.66 p. 100 d'oxygène excédant.

Préparation N°. 23. Faite de la même façon, mais à présent sans aucune déviation. On partait de 3.3163 gr. de matière (transportés dans le grand tube). Le rendement fut donc relativement plus grand (la perte était environ égale), bien par suite d'une saturation plus parfaite de la solution au début de l'électrolyse, la solution ayant séjourné avec un excès de sulfate d'argent durant les mois d'été.

Pour l'oxygène excédant on trouva 0.1493 gr. (soit 3.3163 — 3.167 gr.) ou 4.5 p. 100. On n'a donc pas fait un pas en avant, peut-être parce que la quantité du dépôt étant plus grande, la quantité d'oxygène électrolytique ne suffisait pas pour maintenir tant soit peu l'équilibre (entre formation et décomposition).

Préparation N°. 24. Les conditions furent les mêmes, sauf la durée de l'expérience, qui dans ce cas fut de trois jours (nuit et jour), au lieu de deux jours (comme pour le

N°. 23). La quantité de matière dans le grand tube d'essai était de 3.2699 gr., perdant par le traitement avec de l'eau etc. 0.124 gr., ce qui répond à 3.79 p. 100 en oxygène excédant (de l'oxy-sulfate d'argent). La durée était donc trop longue probablement (ce qui a pour suite une diminution trop grande en concentration, etc.), et on suivit donc plutôt un chemin contraire.

Préparation N°. 25. L'électrolyse (avec une solution saturée) se faisait en un jour seulement, afin de travailler peut-être dans des conditions plus favorables quant à la pureté du produit. La quantité fut de 1.3835 gr. (sauf la petite quantité qui fut perdue par le lavage). Elle fut traitée avec de l'eau en chauffant (exigeant 5 jours), la solution fut évaporée dans un exsiccateur à vide (exigeant 19 jours). Le résidu dans le grand tube d'essai pesait 1.3165 gr., offrant par conséquent la différence de 0.067 gr., soit une perte de 4.84 p. 100 en oxygène (de l'oxy-sulfate d'argent: $y(SO_4 . zO . Ag_2)$). C'est le maximum obtenu jusqu'à présent (la plus grande valeur était de 4.73 p. 100; voir préparation N°. 18), et il se peut donc, qu'on a fait un pas en avant, car un maximum en oxygène excédant répond bien à un maximum de pureté.

L'oxygène étant éliminé, on ajouta de l'eau au résidu (soit 1.3165 gr. de matière), puis de l'acide azotique, en chauffant jusqu'à ce que le peroxyde d'argent fût transformé en azotate d'argent; la solution (tout se fait dans le même tube d'essai) fut placée ensuite sous un exsiccateur à vide (contenant de la chaux vive). Il restait 1.6459 gr. de matière (un mélange de sulfate et d'azotate d'argent), ce qui offre une différence en poids de 0.3294 gr. (le premier traitement exigea 2 jours, et l'évaporation 23 jours; soit tout ensemble 48 jours).

En faisant le même calcul qu'auparavant (voir le mémoire précédent [1])) on a:

---

[1]) Ce Rec., T. XVIII, p. 115.

$$\underset{\text{différence}}{91.86} : \underset{\text{bioxyde argentique.}}{0.3294} = 247.24 : x$$

ce qui donne pour $x = 0.8865$ gr. de bioxyde argentique (Ag_2O_2), contenus dans 1.3885 gr. du produit noir original, ou 64.07 p. 100. La teneur en sulfate d'argent est donnée par la différence: 1.3165 gr. — 0.8865 gr. = 0.43 gr.. La composition est par conséquent:

oxygène excédant de y ($SO_4 . zO . Ag_2$)	0.067	gr.
bioxyde argentique	0.8865	„
sulfate d'argent	0.43	„
somme	1.3835	„

, soit la quantité de matière au début de l'analyse. Cela donne, calculé sur 100 p. du corps noir:

	$5 Ag_2O_2 . 2 (SO_4 . 3O . Ag_2)$	
oxygène excédant		exige:
de y ($SO_4 . zO . Ag_2$)	4.84	4.90
bioxyde argentique	64.07	63.26
sulfate d'argent	31.09	31.84
	100.	100.

De toutes les analyses, celle-ci s'accorde le mieux avec la formule proposée (voir le mémoire précédent). Et ce produit, l'oxygène excédant ayant atteint relativement le maximum, est par conséquent à considérer comme le plus pur des produits obtenus jusqu'ici; de sorte, que ces résultats numériques (voir en haut) parlent pour la formule proposée (voir en haut).

On pourrait s'étonner peut-être que, en travaillant avec une solution saturée, la teneur en bioxyde argentique (Ag_2O_2) est un peu supérieure à ce qu'exige la formule, et que par conséquent celle en sulfate d'argent (SO_4Ag_2) est, dosée d'une façon indirecte, un peu trop basse. On voit justement le contraire dans les analyses [1]) de produits avec

[1]) Voir ce Rec. T. XVIII, p. 137.

une solution à demi-saturée. Pour le moment on saurait en dire seulement, que la dite différence est relativement petite et que le mode d'analyse comporte des fautes pas suffisamment connues.

Un changement introduit. Préparation N°. 26. On travailla avec une solution saturée, comme cela était le cas dans les dernières préparations; mais, afin de maintenir la solution saturée, on laissait passer la solution neutralisée (filtrée d'abord par un filtre avec du carbonate d'argent) par un autre filtre contenant du sulfate d'argent. L'expérience se fit en un jour (nuit et jour). La quantité de matière dans le grand tube était de 0.7831 gr., donc relativement petite, et cela bien, parce qu'il s'était perdu beaucoup pendant le lavage, par suite d'une trop grande division de la matière. On trouva cette quantité trop petite pour une analyse suffisamment exacte, de sorte que l'expérience fut répétée.

Préparation N°. 27. La seule différence était qu'on avait pris plus de carbonate d'argent sur le premier filtre (et de sulfate d'argent sur le second; voir en haut). De même, l'expérience se faisait en un jour (nuit et jour). La quantité de matière, transportée dans le grand tube, s'élevait à 1.5432 gr. (il se perdit relativement beaucoup moins de matière par le lavage, les cristaux étant mieux formés).

On chauffa avec de l'eau, on plaça ensuite le tube dans un exsiccateur à vide; le poids avait été réduit à 1.4695 gr., de sorte qu'il y avait une perte de 0.0737 gr., ou de 4.77 p. 100, perte représentant l'oxygène excédant de l'oxy-sulfate d'argent, faisant partie du peroxy-sulfate d'argent; le résultat est satisfaisant, quoique un peu inférieur à celui de la préparation N°. 25 (voir pag. 128).

Le chauffage avec l'eau dura 5 jours, et la matière resta 18 jours sous l'exsiccateur à vide.

Préparation N°. 28. Ayant probablement fait un pas dans la bonne direction quant à la pureté du produit, et

en obtenant une quantité suffisante pour l'analyse, on voulait changer la durée de l'expérience, ce qu'on peut faire à présent, grâce à ce que la saturation reste environ la même.

En travaillant avec une même solution, et en suivant le mode décrit de neutralisation et de saturation (voir préparations N°. 26 et 27), et cela pendant deux jours (nuit et jour), on obtint 2.3352 gr. de matière dans le grand tube d'essai; cette quantité fut réduite en chauffant avec de l'eau etc. à 2.2265 gr., ce qui signifie une perte de 0.1087 gr., ou 4.65 p. 100 (on chauffa 6 jours, et la masse resta 14 jours dans le vide partiel).

Préparation N°. 29. La quantité de matière, transportée dans le grand tube, s'élevait à 2.9552 gr.; elle perdit, étant chauffée avec de l'eau, 0.1167 gr. ou 3.94 p. 100, ce qui est un résultat assez mauvais. Cela tient probablement à la longue durée de l'expérience, qui dura trois jours (nuit et jour), la solution étant saturée, et maintenue plus ou moins saturée, par le filtre au sulfate d'argent. Il en pourrait suivre, que l'oxygène électrolytique ne suffit plus pour réparer la perte en oxygène du produit noir, à savoir dans les circonstances qui se présentent, pour ce qui regarde le degré de concentration, le courant électrique, etc..

Préparation N°. 30. Le même chemin fut suivi. La quantité de matière dans le grand tube d'essai était de 1.1138 gr., l'électrolyse ayant durée seulement un jour (nuit et jour), en se servant (comme dans les préparations N°. 26 et suivantes) non seulement d'un filtre avec du carbonate d'argent, mais aussi d'un second filtre avec du sulfate d'argent. Le substance fut chauffée avec de l'eau et celle-ci fut évaporée. Le poids du résidu fut de 1.0605 gr., offrant donc une différence de 0.0533 gr., ou 4.78 p. 100.

Résultats analytiques (voir auparavant pag. 126—131). On voulait donner les valeurs trouvées (voir dans ce mémoire auparavant), afin d'avoir un aperçu et de

pouvoir comparer ces résultats avec ceux obtenus antérieurement [1]); les voici:

Préparations:	N°. 22	N°. 23	N°. 25	N°. 27	N°. 28	N°. 30
oxygène excédant de y ($SO_4 . zO . Ag_2$)	4.66	4.5	4.84	4.77	4.65	4.78
bioxyde argentique	—	—	64.07	—	—	—
sulfate d'argent	—	—	31.09	—	—	—
			100.			

La théorie exige pour la formule $5 Ag_2 O_2 . 2 SO_7 Ag_2$ [1])

oxygène excédant	4.90
bioxyde argentique	63.26
sulfate d'argent	31.84
	100.

Toutes ces analyses sont de produits faits avec des solutions saturées. Dans les expériences N°. 27 et N°. 28 il y avait encore un second filtre, contenant du sulfate d'argent, afin de maintenir la solution saturée.

Les préparations N°. 19, N°. 20 et N°. 21 avaient servi pour d'autres buts (voir auparavant et plus tard). Et on n'a pas fait mention de la préparation N°. 24, la durée de l'expérience ayant été probablement trop longue (trois jours, nuit et jour), et par suite le degré de saturation trop changé (on ne se servait alors pas encore dans l'électrolyse d'un filtre avec du sulfate d'argent). Ce qui concerne la préparation N°. 26, la quantité de matière ne fut pas jugée suffisante pour une analyse correcte.

Sur quelques propriétés du peroxy-sulfate d'argent. Il y a beaucoup d'analogie entre le peroxy-azotate d'argent et le peroxy-sulfate d'argent, comme on le faisait déjà remarquer dans le mémoire précédent. Cette analogie se traduit dans plusieurs propriétés et dans la formule de structure à adopter. C'est d'abord la couleur, étant environ

[1]) Voir le mémoire précédent.

la même, quoique celle du peroxy-azotate d'argent soit d'un noir moins foncé, et rappelant plutôt celle de la graphite. Aussi le peroxy-sulfate d'argent se présente plus ou moins sous la forme d'aiguilles, composées de cristaux plutôt microscopiques (faisant penser à des octaèdres). La masse cristalline a de même de l'éclat, quoique celui-ci soit moins prononcé que n'est le cas avec le peroxy-azotate d'argent avec ses cristaux beaucoup mieux formés. Les propriétés chimiques présentent aussi la plus grande analogie, d'abord en chauffant avec de l'eau, les équations étant pour les deux corps celles qui suivent:

$$3\,Ag_2O_2\,.\,AzO_5Ag = 3\,Ag_2O_2 + AzO_3Ag + 2\,O;$$
$$5\,Ag_2O_2\,.\,2\,SO_7Ag_2 = 5\,Ag_2O_2 + 2\,SO_4Ag_2 + 6\,O;$$

(voir auparavant sur la formule de structure de l'acide oxy-sulfurique).

Sous l'influence d'acides (dilués), soit d'acide azotique et d'acide sulfurique, les réactions [1]) se présentent:

$$3\,Ag_2O_2\;\;AzO_5Ag + 6\,AzO_3H = 7\,AzO_3Ag + 5\,O + 3\,H_2O;$$

et celle qui suit:

$$5\,Ag_2O_2\,.\,2\,SO_7Ag_2 + 5\,SO_4H_2 = 7\,SO_4Ag_2 + 11\,O + 5\,H_2O.$$

Les deux peroxy-sels d'argent (soit $3\,Ag_2O_2\,.\,AzO_5Ag$ et $5\,Ag_2O_2\,.\,2\,SO_7Ag_2$) sont solubles dans l'acide azotique et l'acide sulfurique avec une couleur brune (comme c'est le cas avec le bioxyde argentique Ag_2O_2), ces solutions étant surtout décomposées promptement en présence d'eau. Cette coloration ne se présente pas avec de l'acide azotique fumant rouge (le peroxyde d'azote étant probablement oxydé; le bioxyde argentique se comporte d'une même façon).

Sur la formation du peroxy-sulfate d'argent: $5\,Ag_2O_2\,.\,2\,SO_7Ag_2$. La décomposition (voir en haut) se

---

[1]) Voir ce Recueil, T. XV, p. 44 etc.

fait en sens contraire de la formation; elle est par conséquent à représenter ainsi:

$$7\,AzO_3Ag + 5\,O + 3\,H_2O = 3\,Ag_2O_2 . AzO_5Ag + 6\,AzO_3H;$$

et

$$7\,SO_4Ag_2 + 11\,O + 5\,H_2O = 5\,Ag_2O_2 . 2\,SO_7Ag_2 + 5\,SO_4H_2.$$

Ce qui nous pourrait frapper dans ces équations, ce serait bien, que pour la formation d'une molécule des corps noirs il faudrait sept (soit 7) molécules du sel d'argent (d'azotate ou de sulfate d'argent).

En présence de cette quantité d'acide (voir les deux équations) les produits en question peuvent exister dans les circonstances où a lieu l'électrolyse (soit concentration; quantité du corps noir formé dans l'unité de temps; courant électrique; température, etc.). Mais cette quantité d'acide libre s'accumule de plus en plus (si elle n'est pas éliminée pour la plus grande partie par neutralisation, p. e. avec du carbonate d'argent), et après quelque temps la limite est atteinte, la réaction allant alors en sens inverse (la décomposition du produit le gagnant sur sa formation). Cette limite est atteinte beaucoup plus vite dans le cas de l'électrolyse du sulfate d'argent, qu'avec l'azotate d'argent, par la raison, que la quantité de sel dans l'unité de volume est environ 100 fois plus grande avec l'azotate d'argent, et encore davantage.

Sur le mode de décomposition du peroxy-sulfate d'argent. On pourrait admettre, comme on l'a fait déjà pour le peroxy-azotate d'argent, que (en cas d'une décomposition brusque, explosive, et encore quand la décomposition est lente et spontanée) la décomposition commence avec l'oxy-sulfate d'argent ($SO_4 . 3\,O . Ag_2$), celle-ci se propageant sur le bioxyde argentique (Ag_2O_2). Ce dernier corps n'appartient pas aux corps proprement dit explosifs, ayant aussi une température de décomposition relativement élevée (mais étant pourtant un corps endothermique). C'est

du reste un fait bien connu en matière de mélanges d'explosifs. Dans le cas qui nous occupe, la température de décomposition spontanée du produit de l'électrolyse, soit du peroxysulfate d'argent, est inférieure à celle du bioxyde argentique (voir le Mémoire précédent [1])), ce qui veut bien dire, que celle de $SO_4 . 3O . Ag_2$ est inférieure (il en suit tant soit peu, que $SO_4 . 3O . Ag_2$ est plus riche en énergie potentielle que Ag_2O_2).

Lequel des deux restes se formera probablement le premier, le bioxyde argentique ou l'oxysulfate d'argent. Au fond la même question se présente ici qu'avec le peroxy-azotate d'argent (voir le quatrième mémoire). Prenons pour plus de simplicité SO_7Ag_2 (au lieu de $S_2O_{14}Ag_4 = 2\,SO_7Ag_2$). Il y a lieu de supposer de même, que l'oxy-sulfate d'argent se forme d'abord (par l'oxygène électrolytique):

$$SO_4Ag_2 + 3\,O = SO_7Ag_2,$$

ce composé cédant de l'oxygène, soit 1 O:

$$SO_7Ag_2 = SO_6Ag_2 + O,$$

lequel atome d'oxygène se combinerait alors avec le sel primitif (comme au début l'oxygène électrolytique, voir en haut):

$$SO_2 . 2\,OAg + O = SO_3 + \begin{matrix} O - Ag \\ | \\ O - Ag \end{matrix}$$

(cette réaction étant suivie par celle-ci: $SO_3 + H_2O = SO_4H_2$). On pourrait de même accepter, comme dans l'électrolyse de l'azotate d'argent, l'existence de toute une série de combinaisons du type:

$$x\,Ag_2O_2 . y\,(SO_4 . z\,O . Ag_2).$$

Mais on s'abstinera plutôt à présent de ces spéculations.

---

[1]) Ce Recueil, T. XVIII, p. 102.

Sur l'acide oxy-sulfurique y ($SO_4 . zO . H_2$) en rapport avec l'acide persulfurique. Il était déjà connu depuis longtemps que, dans l'électrolyse d'une solution aqueuse p. e. d'acide sulfurique, la relation en volumes de l'hydrogène et de l'oxygène peut différer notablement de celle exprimée par 2 : 1. M. Berthelot [1]) a enrichi la science du fait important, qu'il se forme, dans certaines circonstances toutefois (voir la littérature à ce sujet), un acide nouveau, jusqu'ici inconnu, et auquel a été donné le nom d'acide persulfurique; et cela tant par l'électrolyse proprement dite, que par l'effluve d'un mélange d'acide sulfureux et d'oxygène. En suivant ce dernier chemin, M. Berthelot constatait la formation d'un anhydride de la formule S_2O_7. Au lieu de prendre dans l'électrolyse de l'eau, acidulée par de l'acide sulfurique (voir un peu plus tard pour plus de détails quant à ce sujet), M. Marshall [2]) partait d'une solution aqueuse du sel bien connu SO_4KH, et réussit d'isoler un produit cristallin, suivant lui de la formule moléculaire SO_4K, d'après des analyses et d'autres données que lui fournit M. James Walker, ces dernières données ayant rapport à la conductibilité électrique d'une solution aqueuse de ce sel. M. Löwenherz [3]) proposa la formule double, soit $2\ SO_4K = S_2O_8K_2$, et cela en se basant de même sur la conductibilité, mais en outre sur des données cryoscopiques du persulfate de potasse. M. Bredig [4]) aussi a accepté cette formule, en se basant encore sur la conductibilité électrique, et de même M. Guido Moeller [5]), qui suivait la voie cryoscopique. Pour le sel d'ammonium, auquel M. Marshall avait donné la formule $SO_4 . AzH_4$ [6]),

---

[1]) Ann. d. Chim. et de Phys. Sér. V. T. 14, p. 345, 354, 363 (1878); l. c. T. 21, p. 181, 190 etc. (1880).

[2]) Journ. of the Chem. Soc. 1891, p. 761, 771.

[3]) J. f. Phys. Chem. I. p. 85.

[4]) l. c. XII, p. 230.

[5]) l. c. XII, p. 555.

[6]) l. c..

ce dernier chimiste accepte de même, par suite de données analogues, la formule $S_2O_8(AzH_4)_2$. Le persulfate de potasse $S_2O_8K_2$ pourrait être envisagé comme étant $S_2O_8K_2 = SO_3 . SO_5K_2$ (on a: $2SO_4KH = SO_4H_2 + SO_4K_2$), et l'anhydride S_2O_7 comme étant $S_2O_7 = SO_3 . SO_4$, soit un anhydre mixte (voir auparavant $Az_2O_6 = \frac{1}{2}(Az_2O_5 . Az_2O_7)$.

Action de l'eau oxygénée sur l'acide persulfurique. Il peut se former une combinaison, d'après M. Berthelot [1]), entre l'acide persulfurique et l'eau oxygénée, ou en tout cas un corps qui en est dérivé. Prenant en considération, que l'acide persulfurique est probablement en rapport avec l'acide oxysulfurique (voir auparavant), on traitera ce point plus ou moins en détail. M. Berthelot partait pour l'électrolyse d'un acide sulfurique dilué avec de l'eau (dans une proportion définie), et celui-ci fut assujetti à l'électrolyse en refroidissant (voir le mémoire original pour plus de détails). Dans certaines conditions (concernant surtout la concentration), ce n'est que de l'oxygène excédant qui devient libre (l'oxygène dépassant la quantité d'oxygène de l'acide sulfurique), qui ne réagit pas sur le permanganate de potasse. Mais en travaillant sous d'autres conditions de concentration (celle-ci devenant plus grande), on peut distinguer deux formes d'oxygène excédant, d'abord la forme mentionnée en haut, et puis encore une forme, qui au contraire réagit bien sur le permanganate de potasse (en solution, contenant de l'acide sulfurique libre). Ce dernier oxygène dériverait de l'eau oxygénée d'une façon indirecte ou directe, et la première forme d'oxygène (ne réagissant pas sur le permanganate de potasse) de l'acide persulfurique. En supposant la composition de l'anhydride de l'acide persulfurique comme connue (déduite de la formule, celle-ci étant déduite de la formule de l'acide, à son tour déduite d'analyses de sels), on peut calculer par l'oxygène

---

[1]) Ann. d. Ch. et de Phys. Sér. V. T. 21, p. 182, 184, 190, etc..

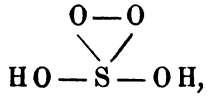
(excédant), trouvé dans cette dernière forme, la quantité d'acide persulfurique formé, pris comme anhydride (et de la formule S_2O_7). La quantité de l'autre forme d'oxygène (excédant) donne la quantité d'eau oxygénée, avec laquelle l'acide persulfurique, pris sous forme d'anhydride, pourrait être censé d'être combiné (d'une façon soit directe, soit indirecte). D'après M. Berthelot [1]) on peut doser d'abord la quantité totale de l'oxygène (excédant) d'une partie de la solution après l'électrolyse, en y ajoutant d'abord de l'iodure de potassium, et après, une solution titrée d'acide sulfureux (on n'a pas besoin d'amidon, la couleur de l'iode étant suffisante); et dans une autre partie de la solution on dose l'oxygène (excédant) de l'eau oxygénée avec du permanganate de potasse (en solution acide). La différence de ces deux dosages fait connaître l'oxygène (excédant) de l'acide persulfurique. M. Berthelot [2]) s'exprime ainsi dans les conclusions de ses expériences: Ainsi la formation de l'eau oxygénée par l'électrolyse passe par un maximum pour ce qui concerne la quantité, lequel semble répondre à une combinaison définie d'acide persulfurique et d'eau oxygénée: $S_2O_7 . 2HO_2$ (formule ancienne), étant analogue à la combinaison de bioxyde de barium et d'eau oxygénée: $BaO_2 . HO_2$ (formule ancienne), découverte par M. Schöne; à moins que l'on ne préfère de l'envisager dans les solutions concentrées (la teneur en eau ayant dépassée une certaine limite, il ne se forme que de l'acide persulfurique) comme un acide spécial: $S_2O_9 . 2OH$ ($= S_2O_7 . 2HO_2$, formule ancienne), étant plus oxygéné encore que ne l'est l'acide persulfurique. La formule $S_2O_9 . 2OH$ devient dans la forme à présent en vogue: $S_2O_9 . 2OH_2 = S_2O_{11}H_4$, soit $S_2O_7 . 4OH$. Mais comme M. Berthelot fait observer (voir en haut), on peut regarder le corps comme étant une combinaison d'acide persulfurique

---

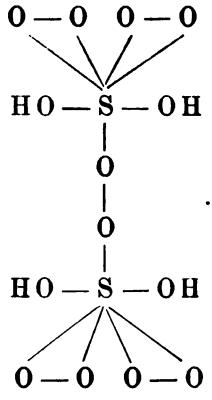
[1]) l. c. p. 184—187.
[2]) l. c. p. 190.

et d'eau oxygénée: $S_2O_7 . 2 HO_2$ (formule ancienne), ou dans la forme actuelle $S_2O_7 . 2 H_2O_2$. Et en prenant au lieu de l'anhydride S_2O_7 l'acide $S_2O_8H_2$ ($= S_2O_7 + H_2O$, forme moderne), on aura par conséquent dans ce cas la formule $S_2O_8H_2 . 2 H_2O_2$, étant une combinaison moléculaire. Celle-ci peut être comparée avec la combinaison moléculaire de l'oxy-sulfate d'argent avec le bioxyde d'argent, soit $5 Ag_2O_2 . 2 SO_7Ag_2$. En substituant l'argent (Ag) par de l'hydrogène (H), on obtient $S_2O_{24}H_{14}$; et pour la combinaison dont est question en haut on trouvait $S_2O_{11}H_4$, offrant une différence de 13 O et 10 H pour la molécule. En partant seulement de l'oxy-sulfate d'argent on a $S_2O_{14}H_4$ et $S_2O_{11}H_4$, avec une différence par conséquent de 3 O, offrant donc beaucoup plus de rapprochement.

Sur une autre formule de structure pour l'acide oxy-sulfurique (voir le mémoire précédent). En prenant, pour plus de simplicité, pour l'acide sulfurique une formule symétrique:



on pourrait écrire pour l'acide oxy-sulfurique, tout en supposant que le peroxy-sulfate d'argent soit: $5 Ag_2O_2 . 2 (SO_4 . 3 O . Ag_2)$, ce qui suit:



Mais au lieu d'écrire $5\,Ag_2O_2 . 2\,(SO_4 . 3\,O . Ag_2)$, on pourrait prendre l'expression:

$$5\,Ag_2O_2 . SO_6Ag_2 . 2\,O . SO_6Ag_2,$$

ou ce qui est le même:

$$5\,Ag_2O_2 . SO_4 . 2\,OAg . 2\,O . SO_4 . 2\,OAg$$

ou encore:

$$5\,Ag_2O_2 . Ag_2O_2 . SO_4 . OAg . 2\,O . SO_4 . OAg$$

et encore:

$$6\,Ag_2O_2 . SO_4 . OAg . 2\,O . SO_4 . OAg,$$

ou:

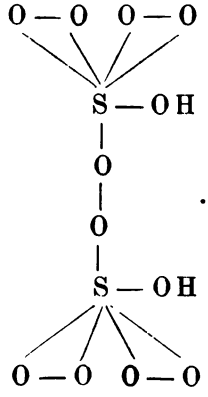
$$6\,Ag_2O_2 . S_2O_{12}Ag_2,$$

et l'acide oxy-sulfurique serait par conséquent:

$$S_2O_{12}H_2 = SO_4 . OH . 2\,O . SO_4 . OH$$

(voir $S_2O_8H_2$ pour l'acide persulfurique),

étant plus en détail:



Mais, en supposant qu'une telle formule de structure serait à donner à la molécule, la quantité d'oxygène excédant serait encore la même (c'est-à-dire l'oxygène devenant libre en chauffant la matière noire avec de l'eau).

Car, en partant de ces deux formules pour le peroxy-sulfate d'argent ($S_2O_{24}Ag_{14}$):

$$5\,Ag_2O_2 . S_2O_{14}Ag_4$$

ou

$$6\,Ag_2O_2 . S_2O_{12}Ag_2 \text{ (soit } 3\,Ag_2O_2 . SO_6Ag),$$

on aurait pour l'oxygène excédant (en chauffant avec de l'eau):

$$5\,Ag_2O_2 . S_2O_{14}Ag_4 = 5\,Ag_2O_2 + 2\,SO_4Ag_2 + 6\,O$$
$$6\,Ag_2O_2 . S_2O_{12}Ag_2 = 5\,Ag_2O_2 + 2\,SO_4Ag_2 + 6\,O;$$

la relation d'oxygène excédant et de bioxyde d'argent (Ag_2O_2) étant donnée par l'expérience. La dernière formule supposerait par conséquent une réaction de nature tout-à-fait hypothétique, difficile à admettre, faute d'arguments. Aussi la seconde formule ferait supposer comme assez probable une désagrégation des cristaux quand ils perdent l'oxygène excédant, ce qu'on n'a pas observé. L'existence d'un acide de la formule $S_2O_{12}H_2$ (voir l'acide persulfurique $S_2O_8H_2$) est bien problématique.

Sur le bioxyde argentique, le peroxy-azotate d'argent et le peroxy-sulfate d'argent comme agents oxydants, et sur la séparation des acides de l'oxy-azotate et de l'oxy-sulfate d'argent. Tous ces peroxydes sont des agents oxydants assez forts, soit par le groupe „bioxyde argentique", soit par le groupe „oxy-azotate ou oxy-sulfate d'argent". Le bioxyde argentique comme tel est un agent oxydant assez énergique, mais l'oxy-azotate d'argent et l'oxy-sulfate d'argent (pas à confondre avec le peroxy-azotate et -sulfate d'argent), le gagneront probablement sur ce bioxyde, ceux-ci étant de nature moins stable. Cela étant ainsi, une solution du peroxy-azotate ou du peroxy-sulfate d'argent dans l'acide azotique ou sulfurique sera un agent oxydant relativement très fort (l'acide azotique étant exempt de peroxyde d'azote). De même une solution du bioxyde argentique dans ces acides

pourrait offrir des avantages comme agent oxydant. Il serait intéressant de soumettre ces premières solutions à une dialyse (dans un vase poreux) à la température ordinaire ou en refroidissant, les acides „oxy-azotique" et „oxy-sulfurique" se trouvant bien à l'état libre dans ces solutions.

Les tables suivantes contiennent quelques données concernant la vitesse de décomposition spontanée du peroxy-sulfate d'argent. Les lettres ont la même signification que dans des mémoires antérieurs [1]).

Peroxy-sulfate d'argent.

c	d	e	f	g	h	i	j
N°. 20	saturé à demi	14-18 Juin 1898.	20 Juin	1.2791 gr.	—	—	—
			21 „	—	—0.0002 gr.	—	—
			22 „	—	0	—	—
			22 „	1.2098 „ (dans le petit tube)	—	—	—
			22 Sept.	1.1996 „	—	—0.0102 gr.	—0.00065 gr.
			22 Déc.	1.1965 „	—	—0.0031 „	—0.00019 „
			22 Mars (1899).	1.1957 „	—	—0.0008 „	—0.00005 „
N°. 21	saturé à demi	1-4 Juillet 1898.	6 Juillet	1.2983 gr.	—	—	—
			7 „	—	—0.0002 gr.	—	—
			8 „	—	0	—	—
			8 „	1.2674 „ (dans le petit tube)	—	—	—
			8 Oct.	1.256 „	—	—0.0114 gr.	0.00069 gr.
			9 Janv. (1899).	1.2548 „	—	—0.0012 „	0.00007 „
			10 Avril	1.2537 „	—	—0.0011 „	0.00006 „

[1]) Voir p. e. ce Rec., T. XVII, p. 163.

Quelques remarques concernant les préparations N°. 20 et N°. 21. On suivit le même chemin (voir préparation N°. 17, N°. 18 et N°. 19). Dans la préparation N°. 20 l'appareil fonctionnait un peu moins vite et dans la préparation N°. 21 moins régulièrement; c'est pour cette raison que l'appareil fut démonté, et que la position perpendiculaire de l'axe du cylindre sur l'horologerie fut rétablie (voir préparation N°. 22, pag. 126).

Conclusion quant à la vitesse de la décomposition spontanée. Celle-ci est à peu près huit fois plus grande que pour l'oxy-azotate d'argent [1]) (pour la même température).

Expérience de contrôle quant au dosage de l'azotate d'argent. On a fait usage plusieurs fois d'alcool absolu pour séparer l'azotate d'argent et le sulfate d'argent. Comme expérience de contrôle on a pris une quantité connue d'azotate d'argent, on l'a dissoute dans de l'alcool absolu à la température ordinaire, et on a placé la solution dans un exsiccateur (avec de l'acide sulfurique); le résidu fut pesé. On partait d'un azotate d'argent du commerce, pulvérisé d'abord, et placé après sous un exsiccateur; le poids était de 0.3014 gr.; placé dans une étuve à environ 95°, le poids restait le même. Traité ensuite avec de l'alcool absolu comme on l'a dit en haut (toutefois le sel fut traité plusieurs fois avec de l'alcool, et les solutions consécutives furent introduites dans la même capsule), le résidu pesait 0.3015 gr.. Il ne faut pas confondre ce qui vient d'être dit avec ce qu'on faisait observer auparavant [2]), pour ce qui concerne l'emploi d'alcool absolu comme moyen de séparation de combinaisons d'argent; car alors de l'oxyde argentique (Ag_2O) était présent et par suite l'alcool ne pouvait être employé.

Formation d'un sel d'argent d'un oxy-acide en combinaison avec du bioxyde argentique,

---

[1]) Voir ce Recueil auparavant et ce Mémoire plus tard.

[2]) Voir ce Recueil, T. XV, p. 267.

considérée d'un point de vue plus général. D'après les données dont on peut disposer à présent, beaucoup de sels d'argent (étant assez solubles dans de l'eau, et dont l'acide est saturé d'oxygène), donneront lieu probablement (dans des conditions ordinaires d'oxydation électrolytique) à la formation d'une combinaison d'un sel d'argent d'un oxy-acide avec du bioxyde d'argent (par voie d'électrolyse), en suivant le chemin donné auparavant, en modifiant du reste plus ou moins les conditions (concentration, courant électrique, etc.). Or, en considérant la réaction d'un point de vue plus général, on voit tout de suite, qu'elle pourrait donner lieu à quantité de combinaisons analogues, soit de nature inorganique, soit de nature organique. Cela étant ainsi, elle pourrait être de beaucoup de valeur, p. e. quant à l'expérience classique de Kolbe (concernant l'électrolyse d'une solution aqueuse d'un sel d'un acide organique, p. e. l'acétate de potassium), et on a commencé avec l'électrolyse de l'acétate d'argent, avec l'intention d'étendre plus tard les expériences sur les sels d'argent d'autres acides organiques, donc aussi d'acides aromatiques. De même a-t-on en vue des combinaisons, soit inorganiques, soit organiques, avec des restes tels que CO, AzO_2, SO_2 (p. e. comme $SO_2 . OH$) etc., ces restes pouvant probablement fixer de l'oxygène électrolytique, et par suite donner lieu à une accumulation énorme d'oxygène, quand la molécule contient plusieurs fois le même reste ou des restes différents, ceux-ci se transformant en AzO_4, SO_4 etc. (en se basant sur les formules de structure données du peroxy-azotate d'argent et du peroxy-sulfate d'argent). D'après les conceptions développées c'est le bioxyde argentique Ag_2O_2, qui semble donner la stabilité nécessaire à la molécule, et les sels d'argent (et d'autres sels peut-être de même) de ces oxy-acides ne peuvent pas exister peut-être à l'état libre.

On pourrait étendre ces recherches à des sels analogues d'autres métaux, p. e. du sodium (étant probablement iso-

morphe avec l'argent), à moins que l'état soluble du produit d'électrolyse n'en rende l'étude difficile. Mais, avant de faire connaître des résultats dans cette direction (notamment d'abord pour ce qui concerne l'électrolyse de l'acétate d'argent), on voulait encore donner quelques renseignements quant au peroxy-azotate d'argent.

Décomposition spontanée du peroxy-azotate d'argent (suite). Ce qui suit a relation à la préparation N°. 25, en faisant la suite de données antérieures. Ayant déjà séjourné auparavant une année, on a pesé de nouveau le produit noir après un repos d'une deuxième, puis d'une troisième année, et cela sous environ les mêmes circonstances; les résultats se trouvent dans le tableau suivant (faisant suite à la table du mémoire précédent [1])):

c	d	e	f	g	h	i	j
N°. 25	200 gr.	25 Nov. 1895.	—	—	—	—	—
			28 Nov. 1895	5.7658 gr.	—	—	—
			15 Déc. 1896	5.7492 „	—	—0.0166 gr.	—0.000052 gr.
			16 „ 1897	5.7348 „	—	—0.0144 „	—0.000047 „
			16 „ 1898	5.7158 „	—	—0.019 „	—0.000063 „

La vitesse de décomposition se serait par conséquent d'abord un peu ralentie, et puis serait devenue un peu plus grande (voir sous *j* les deux dernières valeurs); le tout étant calculé sur 1 gr. de la matière première et par semaine. En supposant, que 2 O de AzO_5Ag (de la molécule $3\,Ag_2O_2 . AzO_3 . 2\,O . Ag = AzAg_7O_{11}$) sont éliminés, cela fait pour 1 gr. de matière 0.03384 gr. d'oxygène excédant (du reste AzO_5Ag). Dans trois années environ, sur 5.7658 gr. de la matière, 0.05 gr. d'oxygène étant éliminés,

[1]) Voir ce Recueil T. XVII, p. 163.

cela fait pour 1 gr. de matière 0.0086 gr.. Il faudrait par conséquent environ 12 années pour l'élimination de ces 2 O de la molécule (auparavant on avait trouvé 13 années, en se basant du reste seulement sur la première donnée), en supposant toutefois, que la vitesse moyenne ne change pas, ce qui ne sera pas ainsi.

Rendement en peroxy-azotate d'argent en fonction du temps. On travaillait avec une solution de 200 gr. d'azotate d'argent par litre, et on ne neutralisa pas (l'électrolyse de l'azotate d'argent ne l'exigeant pas). La table suivante parle du reste pour elle-même:

Nombre de la préparation.	Temps.	Rendement.
N°. 22	3 heures	5.69 gr. environ
„ 24	3 „	5.98 „ (il se perd
„ 25	3 „	5.78 „ toujours
„ 26	3 „	6.01 „ un peu).
„ 27	2 „	4.26 „
„ 28	4 „	9.03 „
„ 29	5 „	9.88 „

ELECTROLYSE D'UNE SOLUTION AQUEUSE D'ACÉTATE D'ARGENT.

Nouvelle série d'expériences.

Un des facteurs de la plus grande importance dans l'électrolyse d'un corps quelconque est sa solubilité. Or la solubilité de l'acétate d'argent [1]) est relativement petite dans de l'eau à la

[1]) Voir Dict. Wurtz, Supplém. II, p. 11.

température ordinaire; elle est environ de 1 p. 100 en poids (en volume de la solution). Comme contrôle de cette donnée, une quantité de 10 c. c. d'une solution saturée d'acétate d'argent (à la température ambiante) fut placée dans un exsiccateur à vide; le résidu pesait 0.1028 gr.; la solubilité est donc environ de 10 gr. d'acétate d'argent dans 1000 c. c. ou 1 litre de la solution. La solubilité de l'acétate d'argent surpasse donc celle du sulfate d'argent (voir le Mémoire précédent); mais il n'en suit pas encore que l'électrolyse se fera d'une façon plus facile, car outre la solubilité, il y a encore d'autres facteurs, qui ont à remplir un rôle dans la réaction électrolytique, et qu'on a ici en vue (voir surtout plus tard).

Comme expérience préliminaire on se servit d'une solution saturée, et sans neutraliser la solution pendant l'électrolyse, qu'on laissa durer deux heures. Il s'était formé seulement çà et là sur l'anode (un fil de platine relativement mince) une couche très mince d'une substance noire. On le trouvait assez curieux de travailler avec une quantité tellement minime, mais on n'eut pas l'idée d'abord de peser le fil avec le dépôt. Le fil fut lavé, mis ensuite dans un tube d'essai (ordinaire) et chauffé avec de l'eau. Quoique la quantité fût minime, de petites bulles de gaz se présentaient assez distinctement. Le fil de platine conservait du reste sa couleur noire; avec de l'acide azotique on voyait se former une solution brune. Tout cela se laisse expliquer en deux mots; la couleur brune vient du bioxyde argentique, qui reste après le traitement avec de l'eau en chauffant, le gaz étant probablement de l'oxygène, provenant bien de l'oxy-acétate d'argent, l'acétate d'argent qui se forme étant dissous; tout ceci du reste est encore à prouver (voir plus tard).

Première préparation. C'est ainsi que sera nommée la première expérience suivie plus ou moins quantitativement. La préparation se faisait avec neutralisation en un jour (nuit et jour). Le fil de platine avait été pesé d'avance, et

fut pesé de nouveau après l'électrolyse avec la substance noire adhérente (le fil avait été lavé d'avance à l'eau, puis placé sous un exsiccateur à vide), le poids n'étant que 0.0035 gr.. Le fil avec le dépôt fut transporté dans un tube d'essai (ordinaire), puis placé, comme à l'ordinaire, sous un exsiccateur à vide, et de nouveau pesé après; le poids était resté le même, soit 0.0035 gr.. Avec cette quantité minime on travailla, afin d'apprendre plus ou moins les circonstances sous lesquelles le corps en question est décomposé et autant que possible ses autres propriétés. On versa dans le tube un peu d'eau et on chauffa au bain-marie. La décomposition, soit la formation de gaz (de l'oxygène probablement), commença déjà à 26°; elle fut plus forte à 37°—42°. On chauffa ensuite à 60°—70°, puis à 70°—80° pour toute sécurité (voir les expériences avec le produit d'électrolyse du sulfate d'argent). Le tout fut alors placé sous un exsiccateur à vide et pesé ensuite; le poids avait été réduit à 0.0034 gr.. On croyait du reste pouvoir distinguer avec la loupe quelques cristaux étant peut-être de d'acétate d'argent.

Quelques considérations théoriques préliminaires.

Formule générale. Même à présent, avec ces quelques données dont on peut disposer, il semble qu'il n'y a pas de raison d'hésiter à admettre, que le produit d'électrolyse en question aura plus que probablement une structure analogue à celle du produit d'électrolyse de l'azotate d'argent et du sulfate d'argent ($3\,Ag_2O_2 . AzO_5Ag$ et $5\,Ag_2O_2 . 2\,SO_7Ag_2$), et aura par conséquent pour formule:

$$x\,Ag_2O_2 . y\,[(CH_3 . CO . OAg) . z\,O],$$

la valeur des coefficients x, y et z étant à trouver, ce qui du reste ne sera pas facile, et relativement encore beaucoup plus difficile que n'est le problème analogue à résoudre

pour le peroxy-sulfate d'argent, comme produit d'électrolyse du sulfate d'argent.

Sur le rapport entre la formation du peroxy-acétate d'argent et la réaction bien connue de Kolbe [1]). On anticipe bien un peu en donnant un nom au corps noir formé par l'électrolyse de l'acétate d'argent, dont l'étude est à peine commencée, mais il est assez difficile de s'en abstenir, et on l'a nommé peroxy-acétate d'argent, conforme aux noms donnés aux produits de l'électrolyse de l'azotate et du sulfate d'argent. On suppose par conséquent, qu'on a à faire avec une combinaison de $x\,Ag_2O_2$ et de $y\,CH_3.CO.OAg.z\,O$, comme on l'a déjà dit en haut. Car, pour qu'on puisse augmenter graduellement le rendement, il faut tâcher absolument de pénétrer plus ou moins dans le mécanisme de la réaction, et cela ne se fait pas en suivant un chemin purement empirique. Or, d'après Kolbe, l'oxygène électrolytique peut, dans certaines circonstances, se jeter sur le sel de l'acide acétique et provoquer la réaction suivante:

$$2\,(CH_3.CO.OH) + O = CH_3.CH_3 + 2\,CO_2 + H_2O,$$

en prenant l'acide libre au lieu du sel, pour lequel Kolbe prenait dans sa réaction remarquable une solution aqueuse d'acétate de potasse, ce qui d'ailleurs n'est qu'un exemple de toute une série de réactions plus ou moins analogues (bien aussi avec des sels d'acides bicarboxyliques, etc.). On se demande, quelle est la différence entre la réaction de Kolbe et celle qui nous occupe. Ce ne sera pas la différence de métal du sel, soit de l'argent au lieu du potassium (ou du sodium, etc.), mais bien ceci, que l'oxy-acétate d'argent peut se combiner avec le bioxyde d'argent Ag_2O_2, de sorte que l'oxygène excédant puisse y rester combiné. Sans ce bioxyde argentique, on peut du

---

[1]) Voir p. e. Handb. Org. Chem. de Beilst. T. I. p. 399 (1893); et encore: J. Ch. Soc. Vol. 73 et 74, p. 352 (1898).

moins l'accepter pour le moment, cet oxygène se jeterait de même sur le sel, pour le décomposer dans le sens indiqué en haut pour l'acide, décomposition qui est au fond la même pour le sel. Mais cela n'empêche pas, que dans le cas d'électrolyse de l'acétate de potasse, il peut se former un composé [1]):

$$x\,K_2O_2 . y\,[(CH_3 . CO . OK) . z\,O],$$

ou seulement $CH_3 . CO . OK . z\,O$, ne pouvant subsister dans des conditions ordinaires, et donnant de l'oxygène (par décomposition de $CH_3 . CO . OK . z\,O$), qui se jette sur l'acétate de potasse, de sorte qu'il se forme (voir un peu plus loin):

$$2\,(CH_3 . CO . OK) + O + H_2O = CH_3 . CH_3 + 2\,CO_2 + 2\,KOH.$$

La réaction de Kolbe semble à envisager comme étant une réaction parallèle ou secondaire (voir le Mémoire suivant).

Mais pourquoi donc le rendement est-il si limité? C'est un point à étudier. En tout cas il en ressort avec assez d'évidence, que le degré d'acidité de la solution à électrolyser doit être beaucoup moindre, pour qu'il se forme encore le produit noir à l'anode, que n'est le cas en électrolysant une solution de sulfate d'argent (celle-ci exigeant déjà une neutralisation de la solution pendant l'électrolyse, ce qui n'est pas ainsi avec l'azotate d'argent). Ce qu'on faisait observer a rapport au système d'équilibre, dans les circonstances sous lesquelles l'électrolyse a lieu. Il se peut pourtant, et c'est encore à étudier, qu'il se forme bien d'abord de l'oxy-acétate d'argent (et cela avant qu'il se forme du bioxyde argentique, et par conséquent avant qu'il se forme du peroxy-acétate d'argent; on avait admis de même auparavant, en électrolysant une solution de sulfate

---

[1]) Voir sur K_2O_2, Dict. de Wurtz, art. potassium, p. 1120.

d'argent et d'azotate d'argent, la formation de l'oxy-sulfate et de l'oxy-azotate d'argent), mais qu'il soit décomposé pour la plus grande partie, en formant de l'éthane $CH_3 . CH_3$, du bioxyde de carbone CO_2, et du $AgOH$ (voir en haut l'équation avec K), ou plutôt Ag_2O, devant alors trouver de l'acide acétique libre pour se transformer en sel. Mais on pourrait se demander, d'où viendrait cette quantité d'acide libre (voir du reste sur cette partie les Mémoires précédents); et en tout cas est-il plus simple d'adopter la réaction suivante (du moins comme une des réactions):

$$a.\ CH_3 . CO . OAg = CH_3 . \overset{+}{C}O . O + \overset{-}{Ag};$$
$$b.\ 2(CH_3 . CO . O) = CH_3 . CH_3 + 2CO_2$$

(voir sur ce sujet le Mémoire suivant). Avant d'aborder pourtant ces questions, on voulait pouvoir disposer de plus d'expérience pour ce qui concerne l'électrolyse comme telle, et le rendement en produit noir.

Deuxième préparation. Elle eut lieu sous environ les mêmes circonstances que la première préparation; seulement l'électrolyse fut poursuivie deux jours d'une façon continue (nuit et jour), ce qui du reste n'influençait pas d'une façon notable sur le rendement, qui fut encore de 0.0034 gr., étant environ le même.

Changement apporté dans le mode de préparation, pour ce qui concerne la neutralisation. On se demandait encore une fois, quelle pourrait être la cause d'un résultat aussi singulier; et en prenant comme cause principale la neutralisation peut-être insuffisante pendant l'électrolyse, on tâcha d'introduire une amélioration dans ce sens. En tenant compte du principe sur lequel repose la réaction (formation du corps noir), on pourrait dire, qu'elle doit pouvoir s'accomplir dans une solution plus ou moins acide par un peu d'acide acétique libre, le composé noir se formant, quoique en quantité très restreinte, dans les circonstances ordinaires bien connues. La solu-

tion est bien filtrée d'une façon permanente par un filtre avec du carbonate d'argent, mais cela exige du temps, par conséquent y a-t-il toujours un peu d'acide libre, dont du reste on peut se convaincre. Aussi est-il à remarquer, qu'une neutralisation suffisante ne se présente pas avec du carbonate d'argent à la température ordinaire, comme il semble, mais seulement en chauffant. Il semble exister à la température ordinaire un système d'équilibre en présence du carbonate d'argent, qui permet celle d'une quantité d'acide libre non négligeable. Or la production très limitée relativement de la matière noire parle pour une influence perturbatrice de l'acide libre, quoique celle par suite d'une oxydation (voir en haut) n'est pas exclue par la dite supposition. En tout cas est-elle permise, et donc est-il permis aussi de travailler dans cette direction.

De ce qu'on a dit en haut, la conclusion semble devoir être celle-ci, qu'il faut se servir d'oxyde argentique ordinaire (Ag_2O), au lieu du carbonate d'argent (CO_3Ag_2), car dans ces conditions le système d'équilibre quant à l'acide acétique libre devient un système d'équilibre, ne permettant que la présence d'une quantité moindre d'acide acétique libre, vu l'absence d'acide carbonique (qui fonctionne de même comme acide, quoique dans un degré moins prononcé que ne le fait l'acide acétique). Même en prenant un mélange de carbonate d'argent et d'oxyde argentique, mais contenant pour la plus grande partie de l'oxyde argentique (Ag_2O), ce dernier agira principalement, et l'acide acétique libre interviendra pour peu de chose. Heureusement l'oxyde argentique (Ag_2O), étant un peu soluble dans l'eau, quoique en quantité restreinte, réduit la quantité d'acide acétique libre, ou du moins pourrait le faire, presque à zéro; et cela surtout, parce que cet oxyde est une base relativement forte, colorant en bleu le tournesol rouge. Aussi cet oxyde est une base assez forte pour pouvoir se combiner avec du bioxyde de carbone (CO_2), cela étant plus ou moins un

contrôle de ce qui est dit en haut, à savoir, que l'oxyde argentique (Ag_2O) pourrait faire changer le système d'équilibre dans ce sens, qu'il n'y a plus ou plutôt presque plus d'acide acétique libre. Car il faut aussi observer, que (d'après la théorie) une dissociation de l'acétate d'argent a lieu, de sorte que la solution pourrait être à la fois très peu acide et alcaline (même en supposant la présence d'une très petite quantité d'oxyde argentique, Ag_2O, en excès). Il ne faut pas oublier non plus, qu'il peut s'agir d'une oxydation de l'acétate d'argent (soit qu'une partie de ce sel soit oxydée, et que l'oxydation ait lieu partiellement), et cela pas dans le sens déjà indiqué en haut (donc pas avec formation de $CH_3 . CH_3$ et CO_2), mais avec formation d'un sel d'argent d'un autre composé, dérivé de l'acide acétique, par voie d'oxydation. Il peut donc bien se présenter assez de complication, et on devra y faire attention et en premier lieu doit-on analyser les divers produits de décomposition de la substance en question, afin de ne faire pas de conclusions fausses, vu les cas divers qui pourraient exister.

Préparation de l'oxyde argentique ordinaire (Ag_2O). Le mode de préparation nous semblait être non sans quelque influence. L'oxyde fut préparé en chauffant du carbonate d'argent (CO_3Ag_2), afin de l'avoir dans un état suffisamment pur, exempt de toute autre base, et surtout exempt d'un autre acide que le bioxyde de carbone, pour obvier autant que possible à toute complication; le bioxyde de carbone, sous forme de carbonate d'argent, pouvant être présent, seulement pas en quantité dominante (du reste à apprendre par l'expérience).

Pour la préparation d'oxyde argentique (Ag_2O) on se servit du même appareil [1]), qui fonctionna dans les expériences concernant la vitesse et le mode de décomposition du produit noir d'électrolyse de l'azotate et du sulfate d'argent.

---

[1]) Voir les Mémoires antérieurs dans ce Recueil.

Aussi fut-il chauffé de même dans un courant lent d'air sec; mais les tubes divers n'étaient pas remplis de chlorure de calcium etc., sauf le premier tube en U, contenant de l'acide sulfurique. Dans les premières préparations on se servit de l'eau de baryte comme témoin, tant pour annoncer le commencement de la décomposition, que la fin; l'eau de baryte se trouvant dans un petit tube en U, combiné à son tour avec un tel tube avec de l'eau, pour l'abriter du bioxyde de carbone de l'air atmosphérique. Plus tard on n'avait plus besoin de l'eau de baryte, les circonstances dans lesquelles il faut travailler étant alors suffisamment connues. La préparation donnait lieu à quelques observations concernant la décomposition du carbonate d'argent. Il est à remarquer d'abord, que la dissociation commence déjà à une température beaucoup plus basse qu'on ne le présumerait, d'après ce qui se trouve dans la littérature quant à ce sujet [1]), soit à environ 130°, et peut-être encore à une température un peu inférieure. Dans une des préparations, on laissa s'élever la température graduellement, en se basant sur quelques données dans la littérature, jusqu'à environ 200°; et, la décomposition étant loin d'être complète, on ne tarda pas d'aller jusqu'à environ 210° comme maximum (comme on l'a dit déjà, dans un courant lent d'air pur). On était assez étonné, de trouver environ la troisième partie de l'oxyde argentique (Ag_2O), réduite sous forme d'argent. Il est vrai, la décomposition avait duré plusieurs jours, mais un tel résultat était tout-à-fait inattendu, surtout en tenant compte de la nature de l'oxyde argentique (Ag_2O), dérivé du bioxyde (Ag_2O_2) (voir les Mémoires antérieurs). On comprend que plus tard on ne dépassa pas 180°—190°, la décomposition exigeant dans ces conditions, pour environ 10 gr. de carbonate d'argent, plusieurs jours, et cela sans que le produit soit exempt de

---

[1]) Voir p. e. le Dict. de Wurtz, art. Argent p. 372. Suppl. I, 201. Suppl. II, 364.

carbonate; il en contient au contraire toujours une quantité notable.

Préparation N°. 3. Après cette digression on revient au sujet dont il s'agit en premier lieu, soit la préparation du corps noir par électrolyse de l'acétate d'argent, faite après les premières expériences en se servant d'oxyde argentique (Ag_2O), remplaçant le carbonate d'argent des expériences antérieures (qui du reste en forment encore une partie; voir la préparation de l'oxyde argentique). Avant l'électrolyse la solution d'acétate d'argent accusait une réaction sensiblement alcaline envers du papier de tournesol rouge (l'appareil étant mis en marche déjà plusieurs heures avant l'électrolyse). Et après l'électrolyse la solution, aussi bien près de l'anode que près de la cathode, avait une réaction à la fois faiblement acide et alcaline. Le dépôt noir, quoique excessivement petit, fut lavé, ainsi que le fil de platine avec son dépôt adhérent, séché comme à l'ordinaire dans un exsiccateur à vide, et pesé. Le rendement était de 0.0092 gr. (un petit peu s'étant perdu par le lavage), de sorte que le changement dans la préparation doit être considéré comme un succès.

Sur un changement apporté dans le mode de préparation. Une partie du dépôt de la matière noire se perdant par faute de contact avec l'anode (seulement la partie du dépôt en contact avec le fil de platine, soit d'une façon directe, soit indirecte, fonctionne comme anode), étant décomposée graduellement sous l'influence de l'acide libre (formé par l'électrolyse), on tâchait d'y remédier. Il fut placé dans ce but une petite plaque de platine en contact avec le fil de platine (l'anode), afin d'intercepter le produit noir, celui-ci étant alors par suite de la présence de la plaque de platine en contact direct avec l'anode (cette plaque fonctionnant comme telle). Pourtant le rendement ne répondait pas à l'attente, ne surpassant pas 0.0045 gr.. On avait par conséquent à se servir de nouveau d'un fil de platine seul comme auparavant, mais à prendre le temps plus long,

donc plus de deux jours (nuit et jour), celle-ci étant la durée de la préparation N°. 4, dont fut question en haut.

Préparation N°. 5. La durée de l'électrolyse fut de trois jours (nuit et jour). La quantité d'oxyde argentique (Ag_2O) s'augmentait graduellement, la quantité additionnée surpassant celle qui avait été détruite dans la préparation précédente. Le rendement fut de 0.011 gr., la matière se trouvant encore sur le verre de montre (étant mise là après le lavage); transportée dans un tube d'essai, la quantité fut réduite à 0.008 gr.. Il se perd naturellement quelque peu de matière par le lavage.

Sur un nouveau changement dans la préparation. La méthode fut modifiée dans ce sens que la solution filtrée (par un filtre avec de l'oxyde argentique Ag_2O, mélangé avec quelque carbonate d'argent) fut conduite près de l'anode, où se trouvait un petit appareil, consistant en deux petits entonnoirs de verre, soudés dans la flamme et placés dans le (petit) réservoir en verre (dans lequel est mis comme anode le fil de platine; voir les Mémoires précédents); le but de cette disposition étant de faire rentrer la solution neutralisée (voir en haut) aussi près de l'anode que possible, afin d'éviter d'une façon plus efficace l'influence de l'acide, rendu libre par suite de l'électrolyse (et la formation du corps noir). Le résultat fut pourtant négatif, le rendement dans la préparation N°. 6 n'atteignant que la quantité assez limitée de 0.005 gr., et ce qui est pire encore, il se trouvait de l'acétate d'argent en cristaux près de l'anode; ceci trouve une explication dans le fait, que la solution fut au début saturée, et la diffusion plus restreinte (on comprend du reste, que l'entonnoir inférieur n'était pas fermé hermétiquement par le fond du réservoir en verre). La matière formée sous ces circonstances fut considérée comme perdue.

Préparation N°. 7, N°. 8 et N°. 9. On suivit le même chemin que dans la préparation N°. 5, pour ce qui regarde la disposition de l'expérience, en laissant du reste changer

le temps, mais en se servant de même d'une solution plus ou moins saturée (il se trouvait avant l'expérience un petit excès d'acétate d'argent en cristaux dans la solution). Pour se faire une idée de la quantité relative du dépot sur le fil de platine et le réservoir en verre, prenons la préparation N°. 7, où de 0.013 gr. se trouvaient 0.007 gr. sur le fil et 0.0043 gr. au fond du réservoir, ou plutôt (après avoir été lavés) sur le verre de montre (transportée dans le tube d'essai la quantité fut réduite à 0.0094 gr., voir la table suivante).

Dans la préparation N°. 8 le fil de platine (fonctionnant comme anode) s'était rompu partiellement, d'où probablement un rendement plus petit.

Sur une nouvelle modification dans la préparation. Quoique semblant être de peu de valeur, elle est pourtant de quelque importance, comme le montre le résultat numérique (voir un peu plus tard). On se servit seulement d'un réservoir en verre plus petit, pouvant donner lieu à une diffusion plus grande de l'acide libre, ce qui est le point cardinal. Aussi la quantité d'oxyde argentique (Ag_2O) va en s'augmentant, comme on l'a dit déjà. Il est ici question des préparations N°. 10, N°. 11 et N°. 12.

Analyse provisoire et partielle. Comme il est impossible de se procurer assez de matière dans une préparation, on fut bien obligé de suivre le chemin d'accumuler les quantités de diverses préparations, et cela dans un et le même tube d'essai. Celui-ci fut pesé par conséquent chaque fois avant et après l'introduction d'une quantité nouvelle de matière, aussi en vue d'une décomposition partielle (avec perte d'oxygène excédant de l'oxy-acétate d'argent, que l'on suppose être formé). La table suivante nous en donne un aperçu; on trouve sous:

a. le numéro de la préparation;
b. le nombre de jours (nuit et jour) de l'électrolyse;
c. le rendement en matière noire sur le verre de montre (la matière étant déjà lavée, du moins quelquefois).

Le fil de platine (avec dépôt) est pesé de même (le poids du fil étant connu);

d. le poids total avant l'introduction d'une quantité nouvelle de matière dans le tube d'essai;

e. l'augmentation en poids chaque fois après l'introduction d'une quantité nouvelle dans le tube d'essai;

f. le poids total de matière (sans l'oxygène éliminé), au moment après l'introduction d'une quantité nouvelle de matière;

g. la perte en poids en séjournant, l'oxygène étant éliminé (soit la différence entre *d* et *f*).

Qu'on observe encore, que le tube vide et avec la substance se trouvait avant chaque pesée dans un exsiccateur à vide (avec de l'acide sulfurique sans ou avec du sodium); et que, en pesant, le temps nécessaire fut pris, pour que l'équilibre pût se former entre le verre du tube sec et l'air atmosphérique humide. Toutes les préparations furent faites en se servant d'oxyde argentique (Ag_2O) au lieu de carbonate d'argent, comme c'était le cas auparavant (dans l'électrolyse du sulfate d'argent).

Table des quantités successivement formées dans les préparations suivantes; etc.

a	b	c	d	e	f	g
N°. 5.	3	0.011 gr.	—	0.008 gr.	0.008 gr.	
N°. 7.	3	0.013 „	0.008 gr.	0.0094 „	0.0174 „	
N°. 8.	2	0.0033 „	0.0173 „	0.0022 „	0.0195 „	0.0001 gr.
N°. 9.	6	0.0111 „	0.0195 „	0.0083 „	0.0278 „	
N°. 10.	3	0.0241 „	0.0278 „	0.021 „	0.0488 „	
N°. 11.	3	0.0383 „	0.0487 „	0.0343 „	0.083 „	0.0001 „
N°. 12.	3	0.0327 „	0.083 „	0.0298 „	0.1128 „	

Par conséquent avait-on à sa disposition une quantité de 0.1128 gr., à laquelle est à ajouter 2 × 0.0001 gr. pour avoir la quantité primitive, y compris l'oxygène éliminé (cette quantité étant le fruit d'un travail d'environ 43 jours, nuit et jour, tout ensemble). On ajouta de l'eau à la matière dans le tube d'essai (contenant par conséquent 0.1128 gr. + 0.0002 gr. de la substance noire), et on introduisit celui-ci dans un réservoir en verre avec de l'eau (le tube étant fermé par une capsule de verre, et la partie supérieure protégée par un surtout de papier buvard, afin de l'abriter contre la poussière), et on chauffa graduellement à une température plus élevée. Déjà à 32° (et à une température encore plus basse) on voit des bulles de gaz. On alla le premier jour jusqu'à 60°—70°, en chauffant jusqu'à ce qu'il ne se montrât plus de gaz, et le second jour on chauffa encore entre 70°—80°, et cela pour toute sécurité. Le tube fut placé ensuite sous un exsiccateur à vide (on suivait en général le même chemin que dans l'analyse du produit d'électrolyse du sulfate d'argent). Il restait 0.108 gr., par conséquent de 0.113 gr. de la matière primitive (voir en haut), offrant donc une différence de 0.005 gr. (soit de 4.4 p. 100), représentant la perte, probablement par l'élimination d'oxygène de l'oxy-acétate d'argent.

On ajouta ensuite 3 c. c. d'eau au mélange restant dans le tube d'essai, et cela plusieurs fois, pour extraire le sel argentique soluble; on décanta après quelque temps, laissant le bioxyde d'argent (Ag_2O_2) dans le tube d'essai. La solution décantée fut placée chaque fois dans un réservoir (de verre) sous un exsiccateur à vide et pesée, donnant successivement:

Nombre de jours pour l'extraction.	Poids du résidu chaque fois.	Poids total du résidu.
2	0.0176 gr.	0.0176 gr.
2	0.0051 „	0.0227 „
2	0.0006 „	0.0233 „
6	0.0003 „	0.0236 „
7	0.0003 „	0.0239 „

Placé à la fin sous un exsiccateur à vide avec de l'acide sulfurique et encore avec du sodium, le poids du résidu fut réduit à 0.0236 gr.. Il restait dans le tube (ayant été placé de même sous un exsiccateur avec de l'acide sulfurique et du sodium) 0.0851 gr. de bioxyde argentique, ce qui fait avec la matière extraite:

$$0.0851 \text{ gr.} + 0.0236 \text{ gr.} = 0.1087 \text{ gr.},$$

étant au début 0.108 gr. (traité de la même façon): voir auparavant. Quelque peu de bioxyde argentique fut pourtant entraîné, mais la quantité restreinte de matière ne permettait guère une filtration. Aussi l'analyse est-elle exécutée seulement pour se faire une idée de la composition du produit noir d'électrolyse, car il reste d'abord à identifier le dit sel d'argent et à voir, s'il n'y a pas, soit une oxydation partielle, soit totale, de l'acétate d'argent, et transformation dans un autre sel argentique; la quantité restreinte ne permettant pas à présent une étude poursuivie. La solution, qui avait été soumise à l'électrolyse, donne par évaporation partielle des cristaux d'acétate d'argent, probablement exempts d'un autre sel. On pourrait en conclure que, si une oxydation a lieu, celle-ci doit probablement avoir lieu pendant l'analyse. Pour le moment pourtant une oxydation notable semble improbable (aussi à cause de la solubilité du sel argentique extrait; voir en haut).

Sur quelques propriétés du peroxy-acétate d'argent (le corps en question étant pris comme tel). Les propriétés sont en général les mêmes que celles du peroxy-azotate et du peroxy-sulfate d'argent; et cela d'abord quant à la couleur, qui est pourtant plutôt noire, le corps étant sans éclat. Il n'est pas encore possible de s'exprimer sur l'état amorphe ou cristallin (sous le microscope). La manière, dont ce corps se comporte vis-à-vis de l'eau, est au fond la même, et le fait capital est ici encore, qu'il reste du bioxyde argentique (Ag_2O_2) indissous, tandis qu'un sel d'argent se dissout, avec élimination d'un

gaz qu'on suppose être de l'oxygène (ce qui est du reste à démontrer plus tard).

En chauffant le corps dans la flamme sur une lame de platine, la décomposition se fait aussi d'une façon brusque.

Composition et structure. En tout cas le corps en question est à envisager comme étant une combinaison de bioxyde argentique (Ag_2O_2) avec un sel argentique d'un oxy-acide carbonifère, et très probablement de l'acide oxy-acétique. On aura en premier lieu à déterminer la valeur des coefficients x, y et z de l'expression:

$$x\,Ag_2O_2 \,.\, y\,[(CH_3 \,.\, CO \,.\, OAg) \,.\, z\,O],$$

ce qui sera assez difficile à réaliser, vu d'abord la quantité restreinte de matière qu'on a à sa disposition à présent, et ensuite le degré de pureté. Peut-être réussira-t-on à faire augmenter graduellement le rendement, exigé pour une analyse suffisamment correcte. Aussi la pureté en dépend partiellement, le composé noir étant en général moins divisé, quand le rendement est plus grand (dans l'unité de temps).

Résumé. Les résultats de l'électrolyse du sulfate d'argent, faisant suite au Mémoire précédent, et de l'acétate d'argent, les premiers d'une série nouvelle d'expériences électrolytiques, se trouvent réunies dans les points suivants, afin de faire connaître ces résultats plus succinctement.

1°. Les circonstances sont discutées, qui pourraient influencer le rendement, et, ce qui est relativement de plus d'importance, la qualité (pureté) du produit noir d'électrolyse du sulfate d'argent; il est aussi question de changements à introduire [1]), et aussi d'un principe nouveau dont on pourrait peut-être se servir [2]).

---

[1]) Voir ce mémoire p. 115—123.

[2]) l. c. p. 121.

2°. On donne la suite des résultats de quelques préparations antérieures [1]). Viennent alors les résultats numériques d'analyses [2]) nouvelles du produit noir d'électrolyse, et de même les quelques modifications apportées dans la préparation, etc.. Ici se trouve aussi le résultat de quelques expériences, faites en rapport avec l'analyse [3]) quantitative, p. e. le traitement du produit noir avec de l'eau à la température ordinaire.

3°. Le changement introduit dans le mode de préparation [4]) du produit noir d'électrolyse consiste surtout dans l'addition d'un second filtre, cette fois avec du sulfate d'argent. Le but en est de maintenir la concentration de la solution plus ou moins constante. Le premier filtre avec du carbonate d'argent (voir le Mémoire précédent) sert à neutraliser l'acide rendu libre par suite de l'électrolyse, et cela près de l'anode, d'où la solution est transportée par une vis d'Archimède à la cathode, ayant passé en attendant d'abord par le filtre avec du carbonate d'argent et puis par le filtre avec du sulfate d'argent; la solution passe par conséquent par deux filtres sur son chemin de l'anode à la cathode. Ce changement (soit l'emploi de sulfate d'argent) pourrait rendre le temps pour la préparation en quelque sorte illimité, à savoir quant au principe. Il y a pourtant à compter avec la décomposition spontanée (toutefois en présence d'un peu d'acide libre), et il peut se présenter, que la quantité d'oxygène électrolytique (dans l'unité de temps) ne suffit pas [5]) à remédier la perte en oxygène du produit noir (fonctionnant comme anode par sa conductibilité pour l'électricité); du reste dans les circonstances de préparation données.

---

[1]) Voir ce Mémoire p. 123, 124.
[2]) l. c. p. 126.
[3]) l. c. p. 125.
[4]) l. c. p. 130.
[5]) Voir ce Mémoire, p. e. préparation N. 29.

4°. Il est question de quelques propriétés du peroxy-sulfate d'argent [1]), de la formation [2]) de ce corps, et de son mode de décomposition [3]). On a soulevé en outre le problème, lequel des deux restes se forme le premier probablement, le bioxyde argentique ou l'oxy-sulfate d'argent [4]).

5°. L'acide oxy-sulfurique $2\,SO_7H_2 = S_2O_{14}H_4$ (étant considéré comme faisant partie du peroxy-sulfate d'argent à l'état de sel argentique, soit $5\,Ag_2O_2 . 2\,SO_7Ag_2$) est comparé à l'acide persulfurique [5]) $S_2O_8H_2$. On traite de même du produit de la réaction entre l'acide persulfurique et l'eau oxygénée [6]).

6°. On discute une autre formule de structure pour l'acide oxy-sulfurique [7]), laquelle du reste ne semble pas recommandable.

7°. On traite en quelques mots du bioxyde argentique, du peroxy-azotate d'argent et du peroxy-sulfate d'argent, comme agents oxydants [8]); et de même de la séparation des acides oxy-azotique et oxy-sulfurique [9]).

8°. On donne quelques données quant à la vitesse de décomposition spontanée du peroxy-sulfate d'argent [10]). On y ajoute de même quelques données concernant la vitesse de décomposition du peroxy-azotate d'argent [11]), parce qu'on peut disposer à présent d'une période de trois années, et encore comme terme de comparaison avec le peroxy-sulfate d'argent.

9°. On donne quelques nombres quant à la production de peroxy-azotate d'argent en fonction du temps [12]).

10°. On fait mention d'une expérience de contrôle ayant

---

[1]) l. c. p. 132.
[2]) l. c. p. 133.
[3]) l. c. p. 134.
[4]) l. c. p. 135.
[5]) l. c. p. 136.
[6]) l. c. p. 137.
[7]) l. c. p. 139.
[8]) l. c. p. 141.
[9]) l. c. p. 142.
[10]) l. c. p. 142.
[11]) l. c. p. 145.
[12]) l. c. p. 146.

rapport au dosage de l'azotate d'argent[1]) avec de l'alcool.

11°. On traite, plutôt d'un point de vue général, la formation d'un sel d'argent d'un oxy-acide électrolytique, en combinaison avec du bioxyde argentique[2]).

12°. L'étude préliminaire de l'électrolyse d'une solution aqueuse d'acétate d'argent[3]) ($CH_3 . CO . OAg$) fait la suite de cette série d'expériences. Les conditions les plus favorables pour la formation du produit à l'anode sont difficiles à trouver. On a pourtant pu se convaincre, qu'il se forme un corps probablement analogue aux deux autres; il faut du reste se servir d'oxyde argentique (Ag_2O) au lieu de carbonate d'argent, afin d'avoir un rendement relativement notable, mais en réalité très limité. Quoique les données des analyses quantitatives fassent encore défaut (l'acétate d'argent pourrait aussi être transformé totalement ou en partie dans un autre composé argentique dérivé de l'acide acétique[4]), on croit avoir à faire avec un corps de la formule:

$$x\,Ag_2O_2 . y\,[(CH_3 . CO . OAg) . z\,O],$$

et cela, en se basant sur quelques réactions qualitatives décrites dans ce Mémoire. Ce corps donnera très probablement plus ou moins la clef pour ce qui concerne la réaction classique de Kolbe, l'électrolyse de solutions aqueuses de sels d'acides organiques, soit p. e. d'acétate potassique, et de combinaisons analogues (ou plus ou moins analogues).

13°. Ayant dû décomposer du carbonate d'argent pour préparer de l'oxyde argentique, on a eu l'occasion de faire quelques remarques quant à ce sujet[5]).

---

[1]) l. c. p. 143.
[2]) l. c. p. 143.
[3]) l. c. p. 146.
[4]) l. c. p. 153.
[5]) l. c. p. 153.

Dans le Mémoire suivant il sera surtout question de l'électrolyse de l'acétate d'argent, qui est encore plus difficile que n'est l'électrolyse du sulfate d'argent, ou plutôt que ne fut celle-ci, les difficultés étant surmontées pour une grande partie; et on ne croit pas pouvoir donner déjà en peu de temps des résultats définitifs, vu les obstacles à vaincre. Ces recherches forment à un certain degré le premier pas dans une direction nouvelle d'électrolyse, qui chaque jour gagne plus de terrain.

Utrecht, Juin 1899.

Contribution à la connaissance de l'indican,

PAR *M.M.* S. HOOGEWERFF et H. TER MEULEN [1]).

Les recherches de M.M. BEYERINCK [2]) et HAZEWINKEL [3]) ont démontré, que l'indican est beaucoup plus stable qu'on ne le croyait [4]), et qu'on peut même se procurer cette substance à l'état solide, quoique impur, en évaporant à siccité sa solution aqueuse, préparée par décoction des feuilles de l'Indigofera leptostachya ou du Polygonum tinctorium [5]), à condition d'écarter pendant cette opération l'action des enzymes et des acides.

Cela nous suggéra l'idée d'essayer d'isoler l'indican à l'état pur et d'en déterminer la formule; celle qui figure pour l'indican dans les traités de chimie: $C_{26} H_{31} Az O_{17}$ n'étant acceptée que sous certaine réserve [6]).

Cette formule se rapporte à une substance que M. SCHUNCK, dans ses travaux bien connus que nous venons de citer, a préparée de l'Isatis tinctoria, et est déduite par cet

---

[1]) Communication faite à l'académie royale des sciences à Amsterdam, séance du 31 Mars 1900.

[2]) Comptes Rendus de la séance de l'académie royale du 30 Sept. 1899, p. 91.

[3]) l. c. Mars 1900, p. 590.

[4]) SCHUNCK, Phil. Mag. [4] X, p. 73 et [4] XV, p. 29, 117, 183.

[5]) BEYERINCK, l. c. p. 93.

[6]) p. exp. BEILSTEIN, Org. Chemie, 3 Ed., T. III, p. 595.

auteur de la composition de combinaisons plombiques, qu'il croyait avoir obtenues de l'indican; cependant M. Beyerinck [1]) vient de démontrer que l'Isatis tinctoria ne contient pas le glucoside des Indigofera et du Polygonum tinctorium, mais de l'indoxyle. D'ailleurs M. Marchlewski, colloborateur dernièrement de M. Schunck, avait déjà émis l'hypothèse que l'indican serait un produit de condensation d'une molécule d'indoxyle et d'une molécule de glucose, et avait proposé la formule $C_{14}H_{17}AzO_6$ [2]), sans qu'il pût fonder cette opinion sur des analyses; M.M. Hazewinkel [3]) et Beyerinck [4]) enfin ont prouvé, indépendamment l'un de l'autre, que l'indican fournit de l'indoxyle sous l'influence de certains enzymes et des acides.

M. Beyerinck a eu la bonté de nous offrir des feuilles de Polygonum tinctorium, cultivé dans son jardin botanique et une décoction de feuilles d'Indigofera leptostachya. M. Hazewinkel nous a également envoyé des décoctions de feuilles d'indigo, préparées par lui dans son laboratoire à Klaten (Java). Nous nous empressons d'exprimer notre reconnaissance à ces savants pour leur concours, qui nous a permis de nous procurer de l'indican cristallisé en quantité suffisante pour commencer notre recherche.

Les feuilles furent plongées pendant quelques minutes dans de l'eau bouillante, puis systématiquement épuisées par de l'eau chaude. Sur 1 kilogr. de feuilles nous avons employé $2^1/_2$ kilogr. d'eau. Le liquide filtré fut chauffé avec de l'eau de baryte; il se forma un précipité volumineux, ne contenant pas d'indican. Le liquide filtré fut débarrassé de l'excès de baryte à chaud par un courant de gaz carbonique, et évaporé à siccité sous pression réduite ou au bain-marie. Le résidu fut épuisé par de l'alcool méthylique. Cette

---

[1]) l. c. p. 92.

[2]) Marchlewski et Radcliffe, Journ. Soc. Chem. Industry 1898, p. 430.

[3]) l. c. p. 593.

[4]) l. c. p. 92.

solution alcoolique fut additionnée de son double volume d'éther, qui en sépara les impuretés, riches en matière inorganique; le dépôt ne contenait pas d'indican. L'alcool et l'éther furent chassés de la liqueur filtrée par distillation sous pression réduite, et le résidu fut repris dans de l'eau. De la solution aqueuse et concentrée se déposa par évaporation lente sur de l'acide sulfurique l'indican en de petits cristaux presque incolores et exempts de matières inorganiques. Si l'on néglige le traitement de la décoction des feuilles avec de l'eau de baryte, la préparation de l'indican est rendue beaucoup plus difficile, notamment en employant les feuilles de l'Indigofera leptostachya, par une substance gélatineuse qu'on obtient mêlée à l'indican.

Le rendement que nous obtenions était faible; de 17 kilogr. de feuilles de Polygonum nous avons gagné 5 grammes d'indican.

L'indican, obtenu d'une solution aqueuse, se présente sous forme de petites lancettes, appartenant probablement au système orthorhombique, comme M. Schroeder van der Kolk a eu la complaisance de nous le communiquer après un examen provisoire. Il contient 3 molécules d'eau et fond à 51° en perdant de l'eau; en chauffant plus fort la substance gommeuse se décompose. Les cristaux perdent toute leur eau de cristallisation quand ils sont placés dans le vide sur de l'acide sulfurique; le point de fusion de l'indican anhydre se trouve de 100°—102°; à l'air ambiant il reprend son eau presque intégralement. L'indican est assez bien soluble dans l'eau, les alcools éthylique et méthylique et l'acétone, très peu soluble dans l'éther, la benzine, le chloroforme, l'acétate d'éthyle et le sulfure de carbone. Il nous paraît que l'eau est le meilleur dissolvant pour obtenir l'indican à l'état cristallisé.

Quand on chauffe l'indican sur une lame de platine ou mieux encore dans un tube d'essai, il se dégage des vapeurs couleur pourpre qui se déposent en sublimé bleu de l'aspect de l'indigotine contre les parois du tube. Ce phénomène

ne s'observe pas quand on chauffe dans une atmosphère d'acide carbonique.

L'indican n'agit pas sur la liqueur de FÉHLING; cependant elle réduit la liqueur de TOLLENS.

Exposée au courant électrique la solution aqueuse dépose de l'indigotine sur l'anode. Le goût de l'indican est amer. La solution aqueuse dévie à gauche le plan de polarisation. La déviation est environ de 2° à 15° C. pour une solution de 2 p. 100 dans un tube de 200 m.M. Si l'on chauffe la solution avec de l'acide chlorhydrique et qu'on élimine l'indoxyle en l'oxydant, la solution dévie à droite [1]). Quand nous aurons une plus grande quantité d'indican à notre disposition, nous espérons déterminer avec plus de précision le pouvoir rotatoire, et en même temps isoler l'indoxyle et le sucre qui se forment par la décomposition du glucoside.

Les chiffres donnés ci-dessous indiquent que la formule de l'indican, séché dans le vide sur de l'acide sulfurique, est $C_{14}H_{17}AzO_6$; la supposition dé M. MARCHLEWSKI s'est donc confirmée [2]); les cristaux obtenus d'une solution aqueuse ont pour formule $C_{14}H_{17}AzO_6 + 3H_2O$. Il est à remarquer que l'amygdaline a également 3 mol. d'eau et est aussi lévogyre.

Quand on fait passer de l'air par une solution aqueuse d'indican, chauffée préalablement avec de l'acide chlorhydrique, et à laquelle on a ajouté un peu de chlorure ferrique pour accélérer l'oxydation, on obtient 91 p. 100 de l'indigo, qu'on devrait obtenir selon l'équation

$$2\,C_{14}H_{17}AzO_6 + O_2 = C_{16}H_{10}Az_2O_2 + C_6H_{12}O_6$$

ou plutôt selon les équations:

$$C_{14}H_{17}AzO_6 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_8H_7AzO$$
$$2\,C_8H_7AzO + O_2 = 2\,H_2O + C_{16}H_{10}Az_2O_2.$$

---

[1]) Voir aussi C. J. VAN LOOKEREN CAMPAGNE, Landw. Versuchsstation. XLV, p. 195 et la Communication de BEYERINCK, Comptes Rendus de la séance de l'académie royale du 31 Mars 1900, p. 585/586.

[2]) L'indican est donc un isomère de l'amygdonitrile-glucoside de M. E. FISCHER, Ber. D. Chem. Gesell. XXVIII, p. 1508.

Cépendant nous répéterons cette expérience aussitôt que nous pourrons disposer de nouvelles quantités d'indican, afin de pouvoir juger de la pureté de l'indigo formé, et de doser le rouge d'indigo ou d'indirubine qui se forme simultanément.

Pendant nos recherches nous n'avons pu trouver aucune différence entre l'indican du Polygonum et celui de l'Indigofera; nous les supposons donc identiques.

L'analyse élémentaire donna les résultats suivants:

I. 0.2416 grammes d'indican (Indigofera), séchés dans le vide sur de l'acide sulfurique, donnèrent après combustion au moyen d'oxyde cuivrique dans un courant d'oxygène 0.4960 gr. d'acide carbonique et 0.1257 gr. d'eau.

II. 0.2397 gr. donnèrent 0.4928 gr. d'acide carbonique et 0.1244 gr. d'eau.

III. 0.1539 gr., traités selon la méthode Kjeldahl—Gunning [1]), donnèrent 5.12 c.m. cubes d'ammoniaque $^1/_{10}$ N.

IV. 0.6310 gr., traités selon la même méthode, donnèrent 20.60 c.m. cubes d'ammoniaque $^1/_{10}$ N.

En comparant les chiffres trouvés ainsi avec les chiffres calculés de la formule de Marchlewski on trouve:

	I.	II.	III.	IV.	Calculé pour $C_{14}H_{17}AzO_6$
C	56.0	56.1	—	—	56.95
H	5.8	5.8	—	—	5.76
Az	—	—	4.7	4.7	4.75

On voit que les nombres pour l'hydrogène et l'azote cor-

---

[1]) Un dosage de l'azote selon Dumas échoua par la rupture du tube. Nous n'hésitons pas à avoir confiance dans le chiffre trouvé selon la méthode de Kjeldahl, ce savant ayant prouvé qu'on peut doser exactement selon sa méthode l'azote dans l'indigotine. Zeitschr. Anal. Chem. T. 22, p. 379.

respondent suffisamment à la théorie, tandis que les nombres pour le carbone sont inférieurs à ceux que donne le calcul. Nous avons, pour juger de leur exactitude, dosé le carbone par voie humide selon la méthode MESSINGER—FRITSCH [1]; préalablement nous nous sommes assurés de l'exactitude de ce procédé par quelques essais in blanco et quelques combustions de salicylamide.

V. 0.1371 gr. d'indican (Indigofera), oxydés au moyen d'acide sulfurique et de bichromate de potasse, donnèrent 0.2341 gr. d'acide carbonique.

VI. 0.2169 gr. d'indican (Polygonum) donnèrent 0.4517 gr. d'acide carbonique.

On obtient donc les chiffres suivants pour le carbone:

V. 56.5. VI. 56.8.

En prenant pour le carbone la moyenne de ces deux chiffres on trouve pour la composition de l'indican:

56.7 C
5.8 H
4.7 Az

ce qui correspond suffisamment avec la formule de MARCHLEWSKI.

Pour déterminer le poids moléculaire nous avons employé la méthode cryoscopique, l'indican étant trop peu soluble dans les liquides qui se prêtent à la méthode de l'élévation du point d'ébullition.

I. 0.1935 gr. d'indican (Polygonum), dissous dans 24.89 c.m. cubes d'eau, donnèrent un abaissement du point de congélation de 0.058°;

II. 0.8301 gr., dissous dans 24.89 c.m. cubes d'eau, donnèrent un abaissement de 0.208°;

d'où l'on trouve pour le poids moléculaire

I. 248. II. 297.

---

[1]) Lieb. Ann. T. 294, p. 79.

d'où résulte que le poids moléculaire n'est pas un multiple de 295; la formule moléculaire est donc $C_{14}H_{17}AzO_6$.

Pour le dosage de l'eau de cristallisation nous nous sommes servis de l'indican de Polygonum.

I. 0.4149 gr. perdirent, séchés dans le vide sur de l'acide sulfurique, 0.0594 gr.

II. 3.2262 gr. perdirent 0.4943 gr.

III. 0.2291 gr. d'indican anhydre, préalablement séchés dans le vide sur de l'acide sulfurique et exposés ensuite à l'air, absorbèrent 0.0393 gr. d'eau.

On trouve donc pour l'eau de cristallisation:

I.	14.3	p. 100.
II.	15.4	„
III.	17.2	„

La formule $C_{14}H_{17}AzO_6$ exige 15.5 p. 100.

Avril 1900. *Laboratoire de chimie de l'Ecole Polytechnique.*

Sur l'isodialdane (tétraldane) de Wurtz,

PAR *M.M.* C. A. LOBRY DE BRUYN ET H. C. BIJL [1]).

Lors de ses longues et intéressantes recherches sur l'aldol, WURTZ a fait connaître e. a. deux produits de condensation de cette substance, formés de deux molécules avec perte d'une molécule d'eau. L'un d'entre eux, le dialdane, qui se forme de l'aldéhyde simultanément avec l'aldol même, a été étudié par lui de plus près. Comme résultat de cette étude WURTZ a donné pour cette substance la formule suivante: $CH_3.CHOH.CH_2.CH:CH.CHOH.CH_2.CHO$, ayant prouvé que le dialdane est deux fois un alcool, une fois un aldéhyde et contient une liaison non-saturée.

Le deuxième produit de condensation, fondant à 112°, et nommé par WURTZ isodialdane, a été obtenu par lui par l'échauffement de l'aldol à 125°. Il n'en a eu entre les mains que des quantités très petites; aussi n'a-t-il pas examiné de plus près les propriétés de ce corps.

Il y a une quinzaine d'années l'un de nous [2]), dans le but d'essayer d'obtenir un produit d'addition, avait e. a. abandonné à lui-même pendant quelques mois un mélange d'aldol et d'acide cyanhydrique liquide pur. Une combinaison directe n'avait pourtant pas eu lieu, ou tout au plus

---

[1]) Voir le procès-verbal de la séance de l'acad. r. d. Sc. d'Amsterdam du 30 Sept. 1899.

[2]) Bull. Soc. chim. 42 (1884), 161.

à un degré peu notable; au contraire l'acide cyanhydrique avait excercé une action déshydratante dans ce sens, que deux mol. d'aldol avaient perdu une mol. d'eau pour former une mol. d'isodialdane.

Par cette réaction l'isodialdane était devenu facilement accessible, et ses propriétés pouvaient être comparées à celles du dialdane. Le résultat de cette comparaison est que l'isodialdane est une substance différant à tous les égards du dialdane.

Après avoir chassé l'acide cyanhydrique par distillation et par l'application consécutive du vide, on l'obtient à l'état de pureté par recristallisation réitérée dans l'alcool éthylique dilué (1 sur 1). La substance se sépare souvent de sa solution dans l'éther sous deux formes cristallines, fondant toutes les deux à 112° à 113° [1]); elle est très soluble dans le benzène, le chloroforme, l'éther et les alcools méthylique et éthylique; un peu moins soluble dans l'acétone, l'éther acétique et la ligroïne.

La détermination du poids moléculaire a prouvé qu'il est égal à $(C_8H_{14}O_3)^2$; la substance est formée par conséquent par condensation de quatre mol. d'aldol sous perte de deux mol. d'eau, ou, comme l'aldol quelques heures après sa préparation se polymérise en dialdol [2]), il vaut mieux dire que l'isodialdane se forme par la condensation de deux mol. de dialdol. Le nom de „isodialdane" est par conséquent impropre; il vaut mieux le nommer „tétraldane."

La détermination du poids moléculaire a été faite par l'application de la méthode ébullioscopique; elle a été exécutée dans l'éther et dans le xylène, car il était possible que, comme dans le cas du dialdol, la molécule du tétraldane se scindât en deux mol. en C_8. Pourtant il résulte des chiffres suivants qu'il n'en est pas ainsi [3]).

---

[1]) En recristallisant une des deux modifications on les obtient toutes les deux ensemble.

[2]) Leopold Kohn, Mon. f. Ch. 21, 80.

[3]) M. van Geuns, à qui nous devons ces expériences, a trouvé pour

Dissolv.	Substance.	Constante.	Δ t	Poids mol. trouvé	Calc. p. $C_{16}H_{28}O_6$
55.2 gr. d'éther	2.376 gr.	21.6	0°.320	295	316
„	4.537 „	„	0°.606	293	„
62.8 gr. de xylène	1.64 „	37.4	0°.596	302	„

Les propriétés chimiques du tétraldane sont très remarquables, car la substance est caractérisée par l'absence de toutes les fonctions chimiques qui, à priori, pouvaient être attendues. Le tétraldane n'est plus un aldéhyde; il ne réduit pas la liqueur de Féhling ou l'oxyde d'argent ammoniacal, même après ébullition avec de l'eau pendant 6 à 8 heures. Une liaison non-saturée n'est pas présente; il ne se combine pas au brome et il ne réduit pas le permanganate de potassium alcalin. Le groupe hydroxyle de l'aldol a disparu; les solutions du tétraldane dans le benzène et le xylène, bouillies pendant un jour avec du sodium, ne donnent pas lieu à un dégagement d'hydrogène; le corps est resté inaltéré [1]). L'acétanhydride, sous l'influence de l'acétate de soude, du chlorure de zinc ou de l'acide sulfurique, ne fait pas naître d'éthers acétiques; dans le premier cas il reste tout à fait inaltéré, dans les derniers un résinification lente se trahit; l'application de la méthode Schotten-Baumann avec le chlorure de benzoyle donne un résultat négatif. La phénylhydrazine à froid, ou en solution alcoolique, est sans action, de sorte qu'il n'y a pas de groupe carbonyle. Une réduction sous l'influence de l'amalgame de sodium n'a pas lieu, ou très difficilement; après une action de quatre jours, partiellement à la température du bain-marie bouillant, presque tout le tétraldane a été retrouvé inaltéré.

Par rapport aux acides dilués le tétraldane n'est pourtant pas inactif; comme p. e. les bihexoses il est „interverti" facile-

---

la constante du xylène (p. d'éb. 135°) le nombre 37.4, en se servant du m-dinitrobenzène.

Pour l'analyse élémentaire, voir Bull. Soc. Chim. l. c.

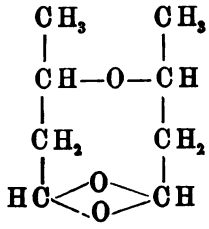
[1]) Il est à remarquer que le tétraldane donne une combinaison cristallisée avec le benzène; exposée à l'air elle effleurit.

ment, et après une ébullition de quelques secondes le pouvoir réducteur apparaît.

Cette inversion du tétraldane par les acides dilués bouillants finit au moment où il s'est dissout totalement. 4 gr., pulvérisés et portés à l'ébullition avec 150 c. m. c. d'eau, contenant 2 c. m. c. d'acide chlorhydrique de 25 p. 100, s'étaient dissous après environ un quart d'heure de chauffage; à ce moment 5 c. m. c. d'une liqueur de Féhling correspondaient à 4.9, 4.8 et 4.85 c. m. c. de cette solution; en prolongeant l'ébullition pendant un quart d'heure les nombres n'avaient pas changé (4.85 et 4.8).

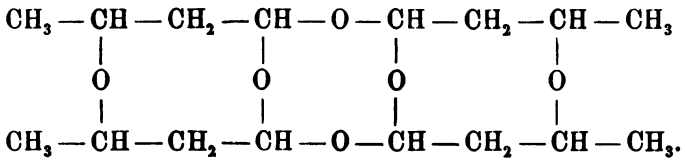
Nous voulons remarquer encore, qu'il existe une analogie frappante entre le tétraldane et le saccharose; car ce bihexose n'est plus un corps réducteur; ses deux composants, le glucose et le fructose, ont perdu leurs groupes carbonyle et ensemble deux groupes hydroxyle, tout aussi bien que l'aldol, en formant le tétraldane, a perdu par molécule un groupe d'hydroxyle.

Quand on pose la question par quelle formule de constitution on peut représenter l'ensemble des propriétés, pour ainsi dire négatives, du tétraldane, il est clair que pour les atomes d'oxygène une seule forme de liaison est seule admissible, à savoir celle qui est représentée par le symbole: C — O — C. S'il s'agissait d'une substance formée de deux mol. d'aldol avec perte d'une mol. d'eau, il faudrait accepter la formule suivante:



Le tétraldane s'est formé pourtant de quatre mol. d'aldol avec perte de deux mol. d'eau, ou, ce qui sera probablement plus correct, de deux mol. de dialdol moins deux

mol. d'eau. On pourrait donc doubler la formule donnée, ou bien construire la suivante:



Ces formules ne contiennent ni un groupe aldéhydique ou cétonique, ni des carbones non-saturés, ni des groupes hydroxyle [1]).

---

[1]) J'ai tâché en vain de déshydrater le glucose ou un mélange de quantités égales de glucose et de fructose par un grand excès d'acide cyanhydrique sec et pur, pour voir si le maltose ou le saccharose se formaient. L. D. B.

Amsterdam, Juin 1900.

Laborat. de chim. organ. de l'Université.

Sur quelques dérivés nouveaux appartenant à la classe des sucres,

PAR *M.M.* W. ALBERDA VAN EKENSTEIN ET C. A. LOBRY DE BRUYN.

Dans le cours de nos recherches sur les sucres nous avons rencontré une dizaine de dérivés nouveaux [notamment des dérivés benzaliques et formaliques], dont quelques-uns ont servi à identifier certains produits de transformation (hexites, oxyacides), notamment dans notre étude sur les deux sorboses [1]). Nous voulons donner ici quelques particularités sur leur mode de formation et leurs propriétés [2]).

1. La tribenzal-d-sorbite s'obtient assez abondamment en condensant la sorbite (5 gr.) et le benzaldéhyde (10 gr.) au moyen d'acide chlorhydrique (15 c. m. c.) concentré (de 35 p. 100) par échauffement au bain-marie pendant $^1/_4$ h. [3]) Elle est de beaucoup moins soluble dans l'acétone que les dérivés di- et mono-benzalique, de sorte que la séparation d'avec ces derniers corps est très facile à faire. Le point de fusion est de 185°; le $[\alpha]_D$ dans une solution de 0.4 p. 100 dans le chloroforme est égal à + 30°; 0.5 gr. bouillis avec de l'acide sulfurique et de la phénylhydrazine ont donné

---

[1]) Ce Rec. 19, 1.

[2]) Voir ce Rec. 18, 150.

[3]) Dans toutes les préparations de dérivés benzaliques ou formaliques, où l'acide chlorhydrique a été appliqué, cet acide a été chassé par évaporation dans le vide à la température ordinaire.

0.662 gr. de benzalphénylhydrazone, tandis qu'on calcule 0.659 gr. pour trois groupes de benzal. Nous avons appelé déjà l'attention sur le fait, qu'on connaît maintenant une mono-, di- et tribenzal-d-sorbite [1]).

2. Dans le but d'examiner si l'application des trois nitrobenzaldéhydes pourrait présenter certains avantages, quand il s'agissait de séparer des mélanges d'hexites, nous avons fait un assez grand nombre d'expériences avec quelques hexites [mannite, sorbite, dulcite].

La d-mannite seule a donné des combinaisons avec les trois nitrobenzaldéhydes, et la d-sorbite s'est condensée seulement avec le paranitrobenzaldéhyde. Les expériences avec la dulcite ont donné des résultats négatifs. La condensation se fait beaucoup plus lentement qu'avec la benzaldéhyde, les produits de la réaction sont cristallisés, incolores ou colorés en jaune-clair. Il faut abandonner à lui-même le mélange avec de l'acide chlorhydrique concentré pendant deux ou trois jours à la température ordinaire avant que la condensation soit complète, tandis qu'avec le benzaldéhyde la réaction s'achève ordinairement en un quart d'heure ou en quelques heures [2]).

	ortho		méta		para	
	p. d. f.	$[\alpha]_D$	p. d. f.	$[\alpha]_D$	p. d. f.	$[\alpha]_D$
mannite	214°	—59°	247°	—30°	162°	—16°
sorbite					150°	—58°

Les $[\alpha]_D$ ont trait à des solutions dans le chloroforme de 0.4 p. 100.

0.1528 gr. du dérivé de la sorbite (le seul qui ait été analysé) ont donné 8.1 c. m. c. d'Az à 19° et 759 m. m.

Trouvé	Calc.
6.1 p. 100 d'Az.	6.27 p. 100 pour une di-nitrobenzalsorbite.

---

[1]) Ce Rec. 19, 8, note.

[2]) La solubilité minime des nitrobenzaldéhydes dans de l'acide chlorhydrique joue également un rôle.

3. La combinaison monobenzalique de l'acide l-gulonique, formée par évaporation dans le vide à la température ordinaire d'un mélange de benzaldéhyde, d'acide l-gulonique et d'acide chlorhydrique, est très bien cristallisée, surtout en appliquant l'alcool méthylique comme dissolvant. Elle donne des sels de sodium et de potassium cristallisés. Son point de fusion est de 174°, le $[\alpha]_D$ d'une solution de 1 p. 100 dans l'alcool méthylique est de —67°. 0.5 Gr., bouillis avec de la phénylhydrazine et de l'acide sulfurique dilué, ont donné 0.366 gr. de benzalphénylhydrazone; on calcule pour le dérivé monobenzalique du lactone de l'acide 0.368 gr.

4. L'acide l-idosaccharique, traité de la même manière que l'acide l-gulonique, donne une combinaison dibenzalique; p. d. f. 211°, $[\alpha]_D$ d'une solution méthylalcoolique de 0.4 p. 100 = — 27°. Les sels de Na et de K sont sirupeux. 0.5 Gr. ont donné 0.498 gr. de benzalphénylhydrazone au lieu de 0.506 gr., que demande un dérivé dibenzalique.

5. La préparation des combinaisons formaliques de la d- et de la l-idite a été annoncée déjà, et le point de fusion et les $[\alpha]_D$ de ces antipodes optiques ont été donnés lors de notre publication sur les deux sorboses [1]). A cause d'une erreur ces substances ont été nommées triformalidites, tandis que ce sont des diformalidites. Voici l'analyse élémentaire du dérivé de la l-idite.

0.1363 gr. ont donné		0.2317 gr. CO_2 et		0.0811 gr. H_2O.	
0.1194 „ „ „		0.204 „ „ „		0.0718 „ „	
0.1207 „ „ „		0.2071 „ „ „		0.0719 „ „	
	Trouvé:			Calculé pour $C_6H_{14}O_6$	
46.4	46.6	46.7	C	46.6	
6.6	6.7	6.6	H	6.8	

6. L'acide xylotrioxyglutarique donne un dérivé monoformalique très bien cristallisé, qui peut servir pour la séparation de cet acide et pour l'identification des xyloses. On l'obtient aisément en oxydant le xylose ordinaire par de l'acide

---

[1]) Ce Rec. 19, 8.

nitrique d'après M. Kiliani [1]), et en traitant le produit avec du formaldéhyde et de l'acide chlorhydrique d'après M.M. Tollens, Henneberg, Weber et Clowes [2]). On peut le recristalliser dans l'alcool éthylique plus ou moins dilué d'eau. Il est inactif, le point de fusion est de 242°. Il donne plusieurs sels acides et neutres bien cristallisés, que nous n'avons pas étudiés de plus près. La détermination du nombre des groupes formaliques d'après M. Clowes [3]) avec de la phloroglucine rendait probable la supposition, qu'il s'agit d'un dérivé mono-formalique: 0.250 gr. ont donné 0.150 gr. de formalphloroglucine, tandis qu'on calcule 0.164 gr. L'analyse élémentaire du corps sec a confirmé ce résultat:

0.155 gr. ont donné 0.2115 gr. CO_2 et 0.059 gr. H_2O.
0.1919 „ „ „ 0.265 „ „ „ 0.072 „ „

Trouvé			Calculé pour $C_6H_8O_7$
37.2	37.6	C	37.5
4.2	4.2	H	4.2

La substance contient une mol. d'eau de cristallisation, qu'elle perd à 115°.

Trouvé: 8.4 p. 100. Calculé pour $C_6H_8O_7 + H_2O$: 8.57.

7. L'acide l-gulonique donne également un dérivé formalique, en le traitant par du formaldéhyde et de l'acide chlorhydrique. On le recristallise dans l'alcool dilué. Son point de fusion est de 177°, le $[\alpha]_D = -88°$ (sol. éthylalc. de 1 p. 100). Traité d'après M. Clowes 0.250 gr. ont donné 0.288 gr. de formalphloroglucine; on calcule 0.313 gr. pour un dérivé di-formalique ($C_8H_{12}O_7$).

8. Le dérivé formalique de l'acide l-idonique a la même composition que celui de son isomère. 0.100 gr., traités d'après M. Clowes, ont donné 0.125 gr. de formalphloroglucine; on calcule 0.125 gr. pour le dérivé diformalique

---

[1]) Ber. 21, 3006.
[2]) Ann. 292, 31; 229, 316; 310, 164.
[3]) Ber. 32, 2841.

($C_8H_{12}O_7$). Son point de fusion est de 226°; le $[\alpha]_D = -54$ (sol. méthylalc. de 0.4 p. 100).

0.1535 gr. ont donné 0.2421 CO_2 et 0.0732 H_2O.
Trouvé: 43.0 C, 5.3 H. Calc. p. $C_8H_{12}O_7$: 43.6 C, 5.45 H.

(La substance laissait une trace de cendre).

9. Le l-gulose donne une benzylphénylhydrazone jaunâtre à point de fus. de 124°. Elle cristallise très bien dans de l'alcool méthylique; le $[\alpha]_D$ d'une solution méthylalcoolique de 0.5 p. 100 est de —24° [1]).

Nous portons tous nos remerciments à M.M. Bakker et Hauer, qui nous ont prêté leur concours.

---

[1]) Voir ce Rec. 15, 97, 225.

Amsterdam, Juin 1900.

Sur la nature du sorbose inactif,

PAR *M.* J. H. ADRIANI.

Dans ma thèse sur les systèmes d'antipodes optiques [1]) j'ai eu l'occasion de démontrer, que dans la plupart des cas où l'on a préparé des corps inactifs en mélangeant des quantités égales d'antipodes optiques, on est resté dans l'incertitude quant à la nature de ces corps inactifs. M. ROOZEBOOM, dans une publication antérieure [2]), avait déjà insisté sur l'insuffisance de la méthode qui consiste à comparer le point de fusion du corps inactif avec celui des antipodes. De même j'ai pu démontrer que la comparaison du poids spécifique des corps actifs avec celui du corps inactif ne pourrait point mener à une distinction exacte entre les corps racémiques et les cristaux mixtes inactifs.

M.M. LOBRY DE BRUYN et ALBERDA VAN EKENSTEIN, en étudiant les propriétés des d- et l-sorboses et de leur mélange inactif [3]), ont tenu compte des considérations mentionnées. En trouvant pour les points de fusion et les poids spécifiques:

d- et l-sorbose	154°	1.612
i-sorbose	154°	1.638

---

[1]) Thèse pour le doctorat en chimie, Amsterdam 1900, et Z. phys. Chemie **33**, 453.

[2]) Z. f. phys. Chemie, **28**, 494 (1899).

[3]) Ce Recueil, **19**, 5.

ces chimistes n'en ont point conclu, que la nature de combinaison racémique de l'i-sorbose se trouve nettement établie, mais ils n'excluent pas la possibilité, que le sorbose inactif soit formé de cristaux mixtes [1]).

Pour résoudre cette question, j'ai étudié les courbes de solubilité, M.M. L. D. B. et A. v. E. m'ayant confié des échantillons très purs des d- et l-sorboses. Le dissolvant était un alcool éthylique de 85 p. 100, la température étant de 12°.8 dans toutes les expériences.

La solution saturée du d-sorbose, examinée dans le polarimètre, a donné une déviation de + 1°.31′ (longueur du tube 20.4 cM.), ce qui correspond à un $[\alpha]_D = + 41°.8$. — 10 cM³. des solutions saturées contenaient:

d-sorbose 0.1713 gr.
i-sorbose 0.1223 „

Ces valeurs étant déterminées, je pris un mélange de 0.4 gr. i-sorbose avec 0.5 gr. d-sorbose, et un autre de 0.4 gr. i-sorbose avec 0.8 gr. d-sorbose; chacun de ces deux mélanges fut agité avec 30 c. m. c. de l'alcool de 85 p. 100 dans le thermostat pendant six heures. En supposant, que les solutions saturées de ces deux mélanges se trouvent en équilibre avec des cristaux mixtes, on devrait s'attendre à trouver une différence entre la composition de ces deux solutions; mais si elles sont en équilibre avec deux corps différents (le d-sorbose et le sorbose racémique) leurs compositions ne pourraient indiquer aucune différence. Les expériences ont décidé en faveur de la seconde supposition.

Déviations observées dans le polarimètre:

Première solution + 0° 57′
Seconde „ + 0° 57′

---

[1]) La possibilité, que le sorbose inactif soit un conglomérat des inverses optiques, est exclue par la différence, trouvée entre les poids spécifiques.

10 cM³. contenaient:

Première solution	0.1731	gr.
Seconde „	0.1740	„

L'identité de ces deux solutions étant prouvée, on peut en conclure d'après M. Roozeboom, que le sorbose inactif doit être considéré comme une vraie combinaison racémique.

Nous avons ici le premier exemple d'un sucre, inactif par compensation extramoléculaire, pour lequel la nature de combinaison racémique est mise hors de doute.

Utrecht, Mai 1900.

Laboratoire de
Chimie inorganique de l'Université.

L'explosivité d'un mélange de cyanure et de nitrite de potassium,

PAR *M.* J. W. VAN GEUNS.

Lors d'une étude de l'action de quelques corps nitrés aromatiques sur le cyanure de potassium à l'état sec, la question se posait si ce dernier sel pourrait réagir avec du nitrite formé pendant la réaction à une température de 180° à 200°. Dans ce but le mélange équimoléculaire des deux sels, pulvérisés et bien séchés (7 gr. de $KCAz$ et 9 gr. de $KAzO_2$) fut chauffé à la température indiquée dans une cornue, placée dans un bain de graphite. Aucune réaction ne se manifesta et il n'y eut pas de dégagement de gaz. Quoique par ce résultat négatif le but de l'expérience eût été atteint, la cornue fut chauffée encore quelque temps; à un certain moment une explosion violente eut lieu. La violence de la détonation et le fait, que la cornue fut presque totalement pulverisée, font voir qu'il s'agissait ici d'une vraie détonation ou explosion brisante. J'ai pu observer aussi que, en chauffant lentement à l'air libre quelques centaines de m. gr. du mélange sur une lame de platine, une détonation assez violente a lieu; on peut également

allumer le mélange: il brûle alors avec production brusque d'une flamme.

Il est bien probable que la décomposition du mélange ait lieu selon l'équation

$$KCAz + KAzO_2 = K_2O + Az_2 + CO.$$

J'ai fait encore quelques expériences pour déterminer à peu près la température de détonation du mélange. Elle fut trouvée à environ 450°.

Amsterdam, Mai 1900.

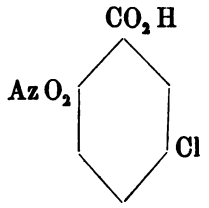
Laboratoire de Chimie organique.

Etudes sur la formation simultanée des produits de substitution isomères du benzène,

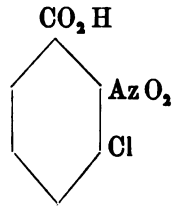
PAR *M.* A. F. HOLLEMAN.

(*Troisième mémoire* [1]).

Quand on soumet à la nitration le chlorobenzène, on obtient un mélange d'ortho- et de paranitrochlorobenzène. En nitrant d'autre part l'acide métachlorobenzoïque, il se forme les isomères



et



Dans ces corps le groupe nitro s'est donc placé aussi en para et ortho par rapport à l'atome de chlore, tandis qu'il se trouve dans les deux cas en ortho par rapport au groupe carboxyle. La question est de savoir si la proportion dans

---

[1]) Pour les deux autres, voir ce Rec. 18, 267 et 19, 79.

laquelle se forment ces acides est la même que celle dans laquelle se forment les nitrochlorobenzènes. C'est à cette question que répond le présent mémoire.

I. *Nitration du chlorobenzène.*

(en commun avec M. B. R. DE BRUYN).

Pour déterminer dans ce cas la proportion dans laquelle se forment les deux isomères, j'ai employé une autre méthode que dans mes recherches précédentes. Dans ce cas j'ai déterminé le point de solidification de la masse, d'où l'on peut déduire immédiatement la composition du mélange, pourvu qu'on ait d'abord déterminé la courbe des points de solidification de mélanges des isomères ortho et para, et que l'on se soit convaincu que le produit de réaction ne contient autre chose que les deux isomères.

La première tâche à remplir fut donc de construire la dite courbe. Dans ce but j'ai fait une série de mélanges des deux isomères; on fondit ces mélanges; avec un thermomètre divisé en $^1/_{10}$ degrés on en observa les points de solidification avec les précautions connues. Pour plusieurs mélanges ces points ont été déterminés deux ou trois fois; je n'ai jamais trouvé de différence plus grande que 0.1°.

Disons d'abord quelques mots sur l'ortho- et le paranitrochlorobenzène employés. Tous les deux provenaient de la maison KAHLBAUM. J'ai contrôlé leur pureté par leur point de fusion. Le corps ortho fondu se solidifiait à 32°.09. De la masse à demi-fondue on sépara la partie liquide; ce qui restait, refondu, se solidifiait alors à 32°.03. Le corps para fondu se solidifiait à 82°.17; en séparant ici de la masse à demi-fondue la partie liquide, le reste se solidifiait après fusion à 82°.13. La pureté des échantillons ne laissait donc rien à désirer.

J'ai déterminé encore leur poids spécifique, au moyen des appareils que M. Eykman a décrits, ce Recueil 13, 24. La température fut choisie à 80°.05 et put facilement être maintenue constante par le benzène bouillant.

Ainsi fut trouvé:

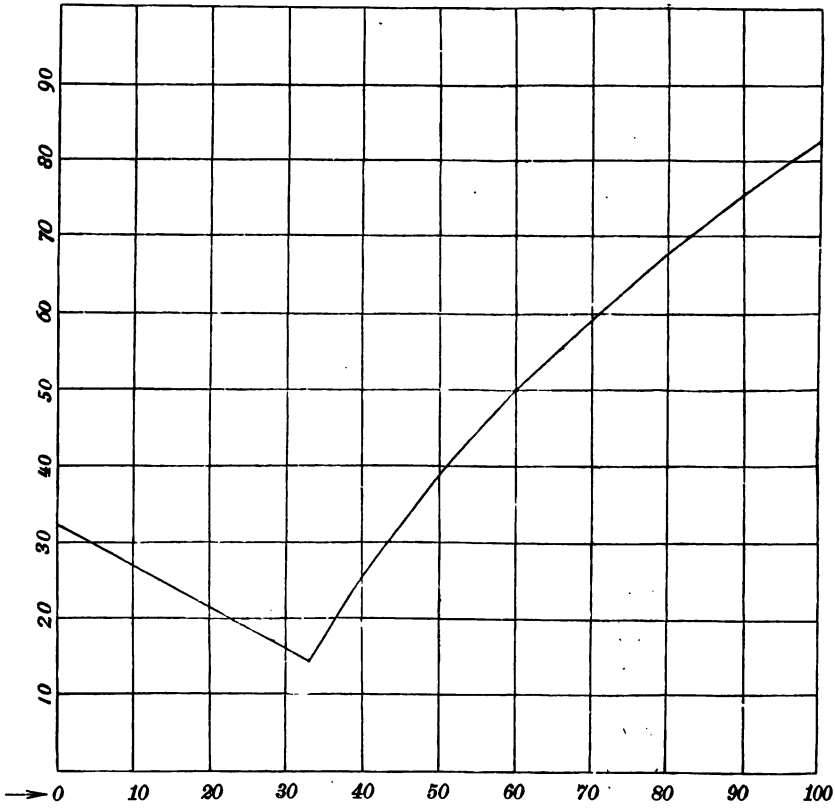
poids	spéc.	de l'orthonitrochlorobenzène				à	80°.05		1.3052
„	„	du méta	„	„	„	„	„		1.3112
„	„	„ para	„	„	„	„	„		1.3092

Quant au corps para, qui fond à 82°.15, son poids spéc. à 80°.05 à l'état liquide ne put être obtenu directement; il fut déduit de ceux de deux mélanges d'ortho et para. L'un contenait 64.8 p. 100 de para (point de solidification 54°.3); son poids spéc. fut trouvé à 1.3077. L'autre contenait 84.6 p. 100 de para (point de sol. 71°.2), poids spéc. 1.3085, tous les deux à 80°.05; en admettant que le poids spéc. de pareils mélanges est la moyenne arithmétique de ceux des composants, on calcule de chacun de ces deux données le même chiffre 1.3092 déjà mentionné. Ces déterminations sont exactes à 1 unité de la quatrième décimale.

Voici le tableau des points de solidification de mélanges de l'ortho- et du parachloronitrobenzène:

p. 100 de para.	points de sol.
0	32.09
1.05	31.06
4.60	29·92
6.54	29.00
8.88	27.89
12.61	26.10
16.26	24.19
19.22	22.65
22.91	20.75
26.89	18.30
30.26	16.29
32.39	15.35
32.71	14.94
32.90	14.85
33.07	14.77
33.1	14.65
34.09	16.78
34.94	17.47
35.43	18.43
37.53	21.9
39.96	26.10
41.67	28.50
45.86	33.98
48.94	37.65
60.18	50.1
64.66	54.32
68.54	57.83
70.02	59.22
71.93	60.80
75.48	63.97
81.93	69.10
86.70	72.77
90.30	75.40
95.57	79.13
100	82.15

Le point eutectique de ces mélanges se trouve d'après ce tableau à 14°.70; la composition du mélange est alors 33.1 p. 100 de para et 66.9 p. 100 d'ortho. Voici la représentation graphique; on voit que la courbe est très régulière.



p. 100 de para.

Quand on veut trouver au moyen de ce tableau la composition du produit de la nitration du chlorobenzène, ce produit ne doit contenir que le para et l'orthonitrochlorobenzène. Il était donc nécessaire de trouver d'abord une méthode pour découvrir avec précision la présence de corps accessoires dans ce produit, ensuite d'exécuter la nitration de telle manière que la formation de ces corps soit évitée.

Les corps accessoires qu'on peut soupçonner dans le pro-

duit de nitration sont 1°. le chlorobenzène non attaqué; 2°. le dinitrochlorobenzène; 3°. le métanitrochlorobenzène. On peut découvrir leur présence en combinant la détermination de la densité du produit avec celle de son point de solidification.

Voici comment j'ai opéré. J'ai introduit dans 50 cM³. d'un acide nitrique jaune, d'un poids spécifique de 1.52, 25 gr. de chlorobenzène pur (point d'ébullition corrigé 131°.5, poids spéc. à 21°.0 1.1052) en petites portions, en ayant soin que la température ne s'élevât pas; elle fut maintenue à 0°. La réaction s'accomplissant avec dégagement de beaucoup de chaleur, il fut nécessaire de refroidir avec du sel marin et de la glace. La solution nitrique fut versée dans de l'eau glacée; il s'en sépara une masse solide parfaitement blanche. Elle fut lavée jusqu'à disparition de la réaction acide, puis filtrée à la trompe dans un entonnoir pourvu d'un manteau, dans lequel se trouvait de l'eau salée de —5°.

Malgré cette précaution il se sépara un liquide huileux. Parce que le point eutectique d'un mélange pur d'ortho- et de paranitrochlorobenzène se trouve à + 14°.7, il ressortait déjà de la présence seule de cette huile, que le produit de nitration devait contenir encore d'autres corps. En effet, le poids spécifique de l'huile à 22°.0 était de 1.4260, tandis que pour celui de l'orthonitrochlorobenzène liquide à cette température (par la présence d'un peu de l'isomère para) est mentionné 1.368. Parce que pour le poids spécifique des dinitrochlorobenzènes M. Beilstein mentionne 1.69, le produit de nitration devait contenir ces derniers corps. C'est ce que démontra aussi le point d'ébullition, trouvé de 248° jusqu'au-dessus de 300°, tandis que les chlorobenzènes mononitrés ont un point d'ébullition de ± 243°, les dinitrés de ± 315°.

On obtient cependant dans la nitration du chlorobenzène un produit, qui ne contient que des traces de produits accessoires, en introduisant 25 gr. de chlorobenzène à 0° dans un mélange de 50 cM³. d'un acide nitrique jaune, poids spéc.

1.48, et de 10 cM³. de l'acide nitrique de 1.52, déjà mentionné. Le produit nitré, lavé avec de l'eau glacée, ne sépara point d'huile. Il fut fondu et maintenu pendant une heure à 120° afin d'en chasser l'eau adhérente et dissoute. Après ces opérations il avait un point de solidification de 58°.9.

Quand le produit nitré contient des corps accessoires on peut les accumuler en le fondant, et en le laissant cristalliser ensuite partiellement. Les dits produits se trouveront alors dans la partie restée liquide. Avec une quantité d'une centaine de grammes du produit brut, j'ai obtenu, en y enlevant cinq fois la partie cristallisée, une masse d'un point de solidification de 44°.0. En admettant que la masse ne contient que les corps ortho et para, cela indiquerait qu'elle contient 54 p. 100 de para. Or, pour un tel mélange on calcule le poids spécifique de 1.3073 (à 80°.05), et c'est exactement le chiffre que l'on trouva.

Voici une preuve encore plus décisive que la quantité des produits accessoires doit être minime. Nous avons déjà observé plus haut que le point eutectique doit être plus bas quand ils sont présents. En portant donc dans ce cas le produit nitré à la température du point eutectique 14°.7, une partie doit se fondre. Pour me convaincre si c'était le cas, j'ai introduit le produit dans un entonnoir entouré d'un bassin contenant de l'eau de 15°. J'ai versé de l'eau de cette même température dans l'entonnoir; ensuite j'ai essoré fortement à la trompe. L'eau ne déplaçait qu'une fort petite quantité d'une matière huileuse.

Je ne me suis cependant pas contenté de cette preuve, mais en mettant en contact la masse dans l'entonnoir, d'abord avec de l'eau de 16°, puis avec de l'eau de 18°, j'ai obtenu une quantité d'huile suffisante pour prendre son point de solidification et sa densité. D'abord l'huile fut séparée de l'eau et séchée pendant une heure à 120°. Alors pour la première constante on trouva 15°.30, pour la seconde 1.3059 (à 80°.05). La dite température correspond à une composi-

tion de 33.5 p. 100 de para sur 66.5 p. 100 d'ortho, en supposant que le mélange ne contient que ces deux corps. Car, l'huile s'étant séparée d'une masse consistant principalement en para, le point de 15°.3 devait se trouver sur la branche para de la courbe des points de solidification. Le poids spécifique d'un tel mélange se calcule à 1.3065, ce qui est supérieur de 6 unités dans la quatrième décimale à la densité trouvée. Il se trouve donc dans l'huile une quantité fort petite d'un corps, qui a une densité inférieure, c'est-à-dire de chlorobenzène. Le poids spéc. du métanitrochlorobenzène, étant supérieur (voy. p. 190), sa présence est exclue. Et parce que le point de sol. fut trouvé supérieur au point eutectique, la présence simultanée du corps méta et du chlorobenzène non attaqué — du moins dans des quantités autres que minimes — est encore exclue.

Pour déterminer la quantité de chlorobenzène il fallait savoir d'abord, si l'on peut calculer en effet le poids spéc. d'un mélange comme celui en question en prenant simplement la moyenne arithmétique de ceux des composants. J'ai donc fait un mélange de 33.5 p. 100 de para sur 66.5 d'ortho. Le poids spécifique fut trouvé à 1.3066, calculé de la manière indiquée 1.3065.

Ensuite, il était nécessaire de savoir si le traitement d'un mélange pur d'ortho et de para avec de l'eau, et ensuite son séchage à 120° ne le change pas. Dans ce but j'ai mélangé 12.8 gr. de para avec 7.2 gr. d'ortho. Ce mélange, fondu, fut traité après sa solidification avec de l'eau de 15°, l'huile obtenue séchée à 120°, bref toutes les opérations décrites plus haut furent appliquées. Alors cette huile avait un point de solidification de 15°.4; elle contenait donc 33.5 p. 100 de para; son poids spéc. fut trouvé à 1.3071, calculé 1.3066. Par le traitement avec de l'eau le mélange est donc en effet légèrement atteint. Il faut donc prendre le chiffre 1.3071 comme terme de comparaison; alors le poids spéc. de l'huile qui s'est séparée du produit de nitration est inférieure de 0.0012.

On peut calculer facilement que la présence d'un pourcent de chlorobenzène dans le produit de nitration doit abaisser le poids spéc. de deux unités de la troisième décimale; la quantité qui se trouve dans l'huile est donc environ 0.6 p. 100. D'autre part la quantité de l'huile était environ $^1/_5$ de la quantité totale du produit de la nitration; il s'en suit donc qu'il s'y trouve environ 0.1 p. 100 de chlorobenzène.

Voilà prouvé que la quantité des corps étrangers dans le produit de la nitration du chlorobenzène est fort minime. On peut donc déduire sa composition de son point de solidification, 58°.9. Il correspond à un mélange de

30.1 p. 100 d'orthonitrochlorobenzène
69.9 „ „ de para „ „ „

Nitration du chlorobenzène à basse température.

J'ai soumis le chlorobenzène aussi à une nitration à la température de —30°. Encore dans ce cas l'acide nitrique de 1.52 p. 100 causait la formation de corps dinitrés; mais le mélange de 40 cM³. de l'acide nitrique p. s. 1.48 avec 10 cM³. de l'acide p. s. 1.52, dans lequel on introduisit par petites portions 20 gr. de chlorobenzène, donnait un produit exempt de corps étrangers, sauf une trace de chlorobenzène; ce qu'on prouva parfaitement de la même manière que dans le cas précédent.

A la fin de la nitration il se séparait déjà beaucoup de nitrochlorobenzène. Après l'introduction de tout le chlorobenzène on laissait la température s'élever à 0°, puis on versait dans de l'eau glacée. Par un traitement tout-à-fait analogue à celui qui a été décrit ci-dessus j'ai extrait de la masse nitrée une huile, d'un point de solidification de 15°.5, donc supérieur au point eutectique. Ce point correspond à une teneur de l'huile en 33.5 p. 100 de para; le poids spéc. de l'huile fut trouvé de 1.3056 (à 80°.05),

ce qui est donc de 0.0015 inférieur au terme de comparaison 1.3071. La quantité de chlorobenzène qui a échappé à la nitration est donc un peu plus que 0.1 p. 100.

Le point de solidification de la masse nitrée fut trouvé à 61°.75, ce qui correspond à une composition de

73.1 p. 100 de paranitrochlorobenzène et
26.9 „ „ d'ortho „ „ „

La composition du produit nitré ne varie donc que peu avec la température.

Dans la nitration du nitrobenzène [1]), nous observions que la quantité de paradinitrobenzène qui prend naissance à 0° est fort petite, mais qu'elle devient sensible en élevant la température de la nitration ou en nitrant dans une solution sulfurique. La même chose fut observée dans la nitration de l'acide benzoïque [2]).

Ici, en nitrant le chlorobenzène, un des trois isomères (le méta) ne put être démontré; il est cependant très vraisemblable qu'il se forme en fort petite quantité, vu les résultats de la nitration des deux autres corps nommés. Seulement, il serait assez difficile de démontrer sa formation à température plus élevée ou en présence de l'acide sulfurique, parce qu'alors les mononitrochlorobenzènes sont rapidement attaqués sous formation de composés dinitrés.

Nitration de l'acide métachlorobenzoïque.

Avant de décrire la méthode suivie pour l'analyse du produit de la nitration de l'acide nommé, je donnerai quelques détails sur la préparation de l'acide métachlorobenzoïque et de ses deux dérivés nitrés. J'ai eu dans cette partie de la recherche le concours habile de M. Lehmkuhl.

Préparation de l'acide métachlorobenzoïque. Cet acide fut obtenu par la méthode de M. Sandmeyer [3]);

[1]) Ce Rec. 19, 94 et 95. [2]) Ce Rec. 18, 290. [3]) B. 17, 1634.

j'ai opéré avec 20 gr. d'acide m-amidobenzoïque en une fois. Le produit de la réaction était d'une couleur brun-clair.

La meilleure méthode pour sa purification était la distillation sous pression réduite, qui fut effectuée dans un appareil inventé par M. Eykman. Cet appareil (fig. 1) consiste en un tube à paroi mince (comme il est employé pour les

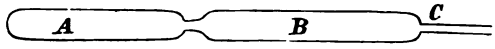


Fig. 1.

réfrigérants) et d'environ 3 à 4 cM. de diamètre. Avant de le rétrécir en C la substance qui doit être distillée est introduite en A, en ayant soin que les parois de B restent propres. Alors B est rétréci et on y adapte un petit tube qui est mis en rapport avec la trompe. On plonge ensuite A horizontalement dans un appareil de cuivre à double paroi cylindrique (fig. 2). Dans l'espace annulaire on fait bouillir quelque substance d'un point d'ébullition un peu plus élevé que celui de la substance qu'il faut distiller. Dans le cas qui nous occupe j'ai employé un mélange de naphtaline et de phenanthrène. Les avantages de cet appareil sont en premier lieu que l'introduction d'un courant d'air est évitée, opération nécessaire dans la distillation ordinaire à pression réduite pour amoindrir les soubresauts, parce que l'action de cet air sur la substance bouillante ne peut être que très nuisible à sa pureté. Ensuite, parce que la partie A de l'appareil, où se trouve la substance, est entourée tout-à-fait par la source calorifique, on évite son reflux, qui cause souvent un surchauffement dans les appareils ordinaires.

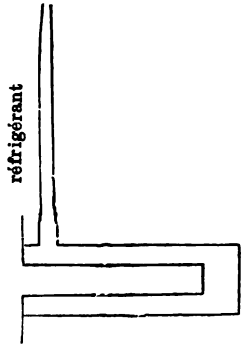


Fig. 2.

Après cette distillation la purification finale est atteinte par des cristallisations répétées dans l'acide acétique con-

centré. On regagne l'acide contenu dans les liqueurs-mères en les mélangeant avec leur propre volume d'eau. Le point de fusion de l'acide pur fut trouvé à 153°—154°.

Nitration de l'acide métachlorobenzoïque. J'ai suivi les indications de Hübner (A. 222, 95) quant à la nitration, mais j'ai modifié la séparation des deux acides nitrés, parce que la méthode de ce savant est très désagréable, et coûte un temps immense. Voici comment j'ai opéré. 10 gr. d'acide métachlorobenzoïque sont introduits dans 80 cM^3. d'acide nitrique fumant, p. sp. 1.5. Après une ébullition pendant 10 minutes, la liqueur fut versée dans 800 cM^3. d'eau de 50° C. D'abord tout reste en solution, mais bientôt des cristaux de l'acide se séparent, fondant à 235°. On refroidit rapidement à la température ordinaire et on filtre sans délai à la trompe. Ce qui reste sur le filtre est lavé à plusieurs reprises avec de l'eau froide et c'est alors l'acide m. chloro — o. nitro ($CO_2H : AzO_2 : Cl = 1 : 2 : 3$) à peu près pur. Pour l'obtenir tout-à-fait pur il suffit de le dissoudre dans un peu d'ammoniaque, et de le précipiter de cette solution bouillante par l'addition de petites quantités d'acide chlorhydrique.

La liqueur-mère nitrique donne par évaporation l'autre isomère ($CO_2H : Cl : Az_2O = 1 : 3 : 6$) pratiquement exempt de l'acide 1 : 2 : 3. On n'a qu'à le recristalliser dans l'acide nitrique p. sp. 1.1 pour l'avoir tout-à-fait pur. Son point de fusion se trouva à 135°—136°.

On peut aussi nitrer avec de l'acide azotique réel à 0° et séparer les deux acides nitrés par le benzène, comme l'a indiqué M. Montagne [1]).

---

[1]) Thèse de doctorat. Leyde 1899. Ce Recueil T. 19, 46. — Une recherche ultérieure m'a cependant appris qu'aucune de ces deux méthodes donne l'acide 1, 3, 6 tout-à-fait exempt de son isomère 1, 2, 3. Le résultat des analyses des pages 201 et 202 devra donc subir encore une légère correction, qui ne peut cependant pas changer la conclusion générale de cette recherche. (*Note pendant la correction*).

Analyse du mélange des deux acides nitro-m-chlorobenzoïques.

(en collaboration avec M. B. R. DE BRUYN).

Nous nous sommes servis de la même méthode que nous avons employée pour l'analyse du mélange des trois dinitrobenzènes. Seulement nous avons employé maintenant du benzène (distillé sur du sodium) comme dissolvant. Ce benzène, provenant de la maison KAHLBAUM, avait un point d'ébullition de 80°—82°; son poids spéc. à 25°.0 était de 0.8737. On renferma ce liquide dans une bouteille, munie d'un siphon pour en enlever les quantités nécessaires, et d'un tube en U rempli partiellement avec de l'acide sulfurique concentré. Une semaine plus tard le poids spéc. fut trouvé à 0.8738, à la même temperature; encore après un mois on trouva 0.8737. Nous avons saturé ce benzène avec l'acide métachloronitrobenzoïque (1, 3, 2), qui s'y dissout très peu; puis nous avons déterminé le poids spéc. à 25° de solutions benzéniques saturées de cet acide à 25°, et contenant des quantités croissantes de l'isomère (1, 3, 6). Voici les résultats:

	Poids spéc.
Solut. saturée à 25°.0 avec l'acide (1,3,2)	0.8739
» » » » » » » + 0.794 gr. de l'acide (1,3,6) sur 100 gr. benzène	0.8770
» » » » » » » + 1.762 » » » » » » » »	0.8806
» » » » » » » + 2.923 » » » » » » » »	0.8850
» » » » » » » et avec » »	0.8860

A l'aide de ce tableau on peut déterminer la composition de mélanges de ces acides.

Nous avons introduit 5 gr. de l'acide métachlorobenzoïque dans 30 gr. d'acide nitrique réel à 0°. La solution fut versée dans de l'eau froide; l'acide nitrochlorobenzoïque formé se sépara en partie. La liqueur-mère fut concentrée

sur le bain-marie; les cristaux qui se séparaient furent joints à l'acide déjà recueilli; la liqueur-mère de ceux-ci fut concentrée de nouveau, etc. La dernière liqueur-mère enfin fut évaporée à sec. Tout fut alors réuni et mêlé soigneusement. En voici l'analyse. On mit ensemble:

	Poids spéc.
I. 1.2368 gr. du mélange + 2.4 gr. (1,3,6) + 0.18 gr. (1,3,2) + 53.29 gr. de benzène	0.8861
II. 1.1564 „ „ „ + 0.15 „ „ + 55.66 „ „ „	0.8810
II^a. 1.3611 „ „ „ + 0.24 „ „ + 50.90 „ „ „	0.8830

Les quantités de l'acide (1, 3, 2) étaient telles, qu'il en restait encore un excès après saturation de la solution. Parce que dans I le poids spéc. trouvé surpasse de 0.0001 celui de la solution saturée des deux acides, il faut appliquer cette correction sur les poids spéc. trouvés dans II et II^a. A l'aide du tableau précédent on déduit de l'expérience II, que le mélange contient 88.6 p. 100 de l'acide (1, 3, 6); II^a donne ce même chiffre 88.6. La composition du mélange est donc

88.6 p. 100 de l'acide (1, 3, 6) et
11.4 p. 100 de l'acide (1, 3, 2).

Il faut encore observer, qu'il ressort du premier tableau que 2.923 gr. l'acide (1, 3, 6), dissous dans 100 gr. de benzène, causent un accroissement du poids spéc. de 0.0111; une unité dans la quatrième décimale accuse donc 26.3 mgr. dans 100 gr. de benzène, ce qui fait 13 mgr. dans 50 gr. de ce liquide, comme on l'a employé dans l'analyse. Parce qu'on a employé dans II et II^a des quantités du mélange de 1.2—1.4 gr., l'exactitude du résultat n'est donc pas plus grande qu'environ 1 p. 100.

Nitration de l'acide m-chlorobenzoïque à —30°.

5 gr. de l'acide chlorobenzoïque furent introduits par petites portions dans 30 gr. d'acide nitrique réel refroidi à —30°. Après cette opération on laissait monter la température à 0°, puis on versait le tout dans de l'eau. Les acides nitrés furent isolés ensuite de la manière décrite. Voici l'analyse du mélange obtenu ainsi:

	Poids spéc.
I. 1.4831 gr. du mélange + 2.4 gr. (1, 3, 6) + 0.18 gr. (1, 3, 2) + 60.60 gr. de benzène	0.8862
II. 1.4225 „ „ „ + 0.20 „ „ + 66.36 „ „ „	0.8813

On déduit de ces résultats que la composition du mélange est de

88.5 p. 100 de l'acide (1, 3, 6) et
11.5 p. 100 de l'acide (1, 3, 2)

L'influence de la température est donc insensible.

Conclusion.

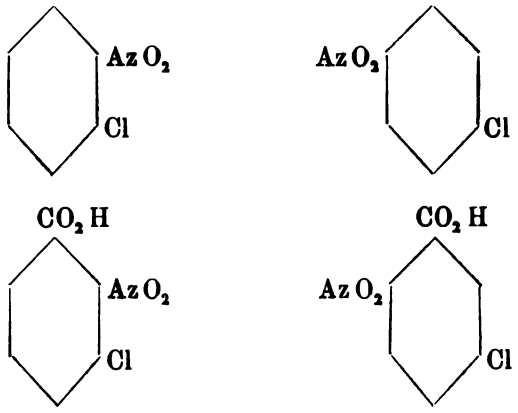
Quand on introduit un nouveau groupe dans un noyau benzénique déjà disubstitué, on peut faire deux suppositions quant à la place que va occuper ce nouveau groupe:

1°. Chaque groupe (ou atome) déjà présent exerce son influence dirigeante sur le nouveau groupe indépendamment de l'autre;

2°. L'influence dirigeante qu'exerce chaque groupe, quand il se trouve seul dans le noyau, est modifiée par la présence d'un second groupe.

Dans la première supposition, la proportion dans laquelle se forment les nitrochlorobenzènes doit être la même que

celle dans laquelle les deux acides nitro-m-chloro-benzoïques prennent naissance, parce que le groupe nitro trouve libre dans l'acide m-chlorobenzoïque les places ortho et para vis-à-vis du chlore, et que le groupe nitro entre dans les deux cas à la place ortho vis-à-vis du groupe carboxyle:



Or, en comparant la composition des produits de nitration du chlorobenzène d'une part, de l'acide chlorobenzoïque d'autre part:

vis à vis du chlore.	Température 0°.		Température — 30°.	
	C_6H_5Cl	$C_6H_4Cl.CO_2H$	C_6H_5Cl	$C_6H_4Cl.CO_2H$
ortho	30.1	11.4	26.9	11.5
para	69.9	88.6	73.1	88.5

on voit que les quantités qui ont pris naissance sont fort inégales. Il faut donc en conclure que la seconde supposition est la vraie.

Je m'occupe de l'étude de cas analogues à celui qui est traité dans ce mémoire.

Groningue, Mai 1900.

Laboratoire de l'Université.

Sur la floculation des milieux troubles,

PAR *M.* W. SPRING.

On sait que l'eau trouble ne se clarifie par le repos seul que si les particules qu'elle tient en suspension sont assez grosses; alors seulement le dépouillement du liquide commence par la partie supérieure et paraît se faire d'autant plus vite que les particules sont moins fines.

Il en est autrement lorsque le trouble est dû à une suspension de grains d'une ténuité extrême. Le repos seul ne suffit pas, le plus souvent du moins, pour clarifier rapidement le liquide; le trouble persiste pendant des mois et même, dans certains cas, indéfiniment, sans que son homogénéité paraisse atteinte.

On observe aussi que, dans ces conditions, la filtration au travers des meilleurs filtres de papier reste sans effet.

Le nombre de troubles de cette espèce, connus et en usage, est très grand: l'encre de Chine liquide, la plupart des solutions de couleurs à base d'aniline ou de substances azoïques, nous en fournissent des types complets.

Mais si l'immobilité ne suffit pas pour produire le dépôt des particules suspendues dans ces pseudo-solutions, comme on les a appelées aussi, l'addition d'une faible proportion d'un sel, ou d'un acide, ne manque jamais son effet. On voit alors des flocons se former et se grouper, parfois en filaments, plus souvent en amas irréguliers, pour gagner,

peu à peu, le fond, si le liquide est de moindre densité que le solide, et la surface, dans le cas contraire.

Ce phénomène a fait l'objet de plus d'une étude sans qu'on puisse dire qu'il se trouve aujourd'hui expliqué.

L'importance qu'il présente pour une foule d'applications de la chimie aux arts techniques, ainsi que pour l'étude de la formation des sédiments en géologie, a été mentionné souvent déjà. Je me permettrai d'appeler encore l'attention sur une autre raison qui justifierait, à elle seule, sans doute, un complément d'examen.

Les recherches des bactériologistes ont fait voir que le serum jouissait de la propriété d'agglutiner, de floculer certains micro-organismes. Plus particulièrement, le sérum d'un être immunisé contre une maladie déterminée, aurait la propriété de floculer les microbes causant cette maladie, de sorte que la plupart des bactériologistes sont portés à trouver la cause d'une immunité spéciale dans la propriété spéciale du sérum d'agglutiner des microbes déterminés. Le fait paraît si constant qu'il semble même que le critérium le plus sûr dont on puisse se servir, à l'heure actuelle, pour découvrir la nature d'un microbe donné, par exemple d'un bacille typhique, serait sa sensibilité agglutinative à un sérum d'un animal fortement immunisé contre le typhus. La floculation des microbes reproduit, dans son facies physique, entièrement celle des milieux troubles. Le fait est évident pour toute personne qui a comparé les deux phénomènes à l'aide du microscope. Il est donc bien probable, sinon certain, qu'il y a des points communs entre eux. Pour les découvrir, l'étude des cas simples, purement physiques, présentera inévitablement plus de chances de succès que celle des cas compliqués de la bactériologie. Si l'on parvient à saisir la raison de la floculation dans ces conditions, on aura certainement aidé les bactériologistes dans leur travail.

C'est cette pensée qui m'a engagé à reprendre l'étude du problème auquel il vient d'être fait allusion. Je dois le

dire dès le début, je ne suis pas parvenu à dégager la raison première de la floculation; il n'entre donc pas dans mon intention de présenter ce travail comme une solution du problème, mais seulement comme une relation de faits qui pourront être utilisés un jour pour l'édification du résultat définitif.

Travaux antérieurs.

Les premières recherches sur la floculation datent déjà de près d'un demi-siècle. On trouvera, groupés dans l'ordre chronologique, à la fin de ces pages, sous la rubrique bibliographie, les titres des travaux le plus en rapport avec notre sujet.

Rendre compte en détail de chacun d'eux, nous obligerait à sortir des limites qu'il convient de donner à cet article. Je me bornerai donc à marquer, à grands traits, le point où la question a été portée aujourd'hui.

On l'a déjà dit plus haut, les milieux troubles, formés par la suspension de particules suffisamment petites, ne se clarifient que très lentement par le repos. La cohésion du liquide, ou sa vicosité, ne sont pas la cause première de ce fait; car si l'on diminue la cohésion par l'élévation de la température, on observe qu'il est des troubles qui ne se clarifient guère plus rapidement et qu'il en est d'autres, au contraire, qui se clarifient alors dans une mesure beaucoup plus grande que la diminution de la cohésion n'aurait pu le faire présumer. Des eaux troublées par de l'argile abandonnent celle-ci, d'après Barus, environ vingt fois plus vite à 100° qu'à 15°. La vitesse de la sédimentation paraît donc dépendre de la nature des particules suspendues, ou, pour mieux dire, de leurs relations chimiques et physiques avec le liquide dans lequel elles se trouvent.

Mais, si le liquide est de l'eau, on observe que tous les troubles, quelle que soit leur nature chimique, se clarifient

en quelques instants après addition d'une quantité déterminée d'un acide fort ou d'un de ses sels (Scherrer). La clarification commence toujours par une floculation; c'est-à-dire que les particules suspendues se groupent d'abord pour former des flocons et ceux-ci se déposent ensuite ou gagnent la surface du liquide, selon que leur densité est plus ou moins grande, ou encore qu'il se développe des bulles de gaz pendant leur formation. On distinguera donc nettement deux phénomènes successifs et peut-être indépendants l'un de l'autre: celui de la floculation et celui de la sédimentation. Il y a lieu de croire que beaucoup de travaux exécutés en vue de mesurer la rapidité de résolution du trouble n'ont conduit à aucun résultat utilisable, parce qu'on a confondu ces deux phénomènes.

Barus a appelé, le premier, je crois, l'attention sur cette circonstance importante, que les substances clarifiantes sont des électrolytes. S'appuyant sur la théorie de l'électrolyse de Clausius, il attribue la cause de la sédimentation à l'énergie intérieure que les ions donnent aux liquides.

Plus tard, Bodländer a constaté que la proportion des acides ou des sels doit dépasser une certaine limite, très petite à la vérité, pour être opérante. Cette limite varie avec la nature de la substance, avec l'espèce chimique de la matière troublante, et avec la grosseur des particules. A titre de renseignement, disons que la limite d'action de l'acide chlorhydrique sur un trouble formé par du kaolin pur, paraît atteinte quand la dilution de l'acide est de 1 sur 1,500,000 parties d'eau. Le même auteur constata aussi que toute substance soluble dans l'eau n'a pas le pouvoir de clarifier les milieux troubles: il en est qui sont sans action; il y en a, même, qui paraissent favorables à la conservation du trouble. A la première classe appartiennent tous les corps qui, dissous dans l'eau, sont des conducteurs électrolytiques, et à la seconde classe tous les corps non conducteurs de l'électricité. La remarque de Barus

se trouve donc confirmée. Pour s'expliquer ces phénomènes, on ne peut supposer, ainsi qu'on l'a fait, que, dans un milieu trouble, les particules seraient retenues parce qu'autour de chacune d'elle se formerait, par attraction chimique ou physique, une sphère de liquide condensé suspendue, à son tour, dans le liquide ambiant et que, par l'addition d'un acide ou d'un sel ayant pour l'eau une affinité plus grande, ces sphères condensées seraient détruites. En effet, on n'a observé aucune proportion rationelle entre la matière solide qui se dépose et la quantité de sel ou d'acide en solution: la masse de kaolin déposée est presque dix mille fois celle du corps clarifiant. En outre, on ne connaît aucune raison pour laquelle les électrolytes seuls fonctionneraient de la façon indiquée; les solutions de sucre, etc. exercent aussi une attraction moléculaire sur l'eau qui les touche (pression osmotique) et cependant elles sont sans effet sur la clarification. Ces considérations montrent aussi qu'il est impossible d'admettre, d'autre part, que la substance clarifiante exercerait une attraction moléculaire, une absorption, sur les particules du trouble.

Les recherches faites en vue de connaître le pouvoir clarifiant relatif de différents sels ont conduit à des résultats déconcertants, ne permettant d'entrevoir aucune relation simple, ni avec le poids ou le volume moléculaires des sels ni avec les caractères physiques de leurs solutions: constante capillaire, conductibilité électrique, etc. A titre de renseignement, il n'est pas inutile de citer quelques chiffres. Si, d'après les observations de Schulze, on pose le pouvoir clarifiant de l'iodure de potassium égal à l'unité, alors d'autres sels auront, sous le même poids, les pouvoirs clarifiants suivants vis-à-vis du sulfure d'arsenic colloïdal:

KI	1	Na_2SO_4	2.3
KCl	2.5	$ZnSO_4$	60
$CaCl_2$	80	$Al_2(SO_4)_3$	957
$MgCl_2$	182	Al_2Cl_6	1518

Des relations semblables s'observent avec d'autres solutions colloïdes (voir LINDER et PICTON, SPRING et DE BOECK WINSSINGER). Elles n'ont permis, jusqu'aujourd'hui, de tirer qu'une seule conclusion certaine, savoir que le pouvoir clarifiant des sels des métaux se distingue nettement d'après la valence des métaux, sans que, toutefois, il y ait une proportionalité quelconque. Ainsi, si dans KI il y a une valence en activité, dans Al_2Cl_6 il y en a six, et cependant le chlorure d'aluminium produit un effet mille cinq cent dix-huit fois plus grand que l'iodure de potassium. Il y a donc là un point capital à élucider.

Nos connaissances en étaient là, lorsqu'une observation montra, de nouveau, que l'électricité n'est pas sans influence sur la floculation. Si l'on fait passer un courant par un milieu trouble ou par une solution colloïdale, on remarque qu'il se fait une clarification à l'une ou l'autre électrode, selon l'espèce chimique du trouble, tandis qu'une floculation se produit à l'électrode opposée. La matière suspendue se comporte comme si elle était repoussée par l'une des électrodes et attirée par l'autre. Cette observation a été faite successivement par LINDER et PICTON, A. CŒHN, O. LEHMANN et par moi-même. J'ai montré que le courant électrique parvenait à débarrasser l'eau de toute particule suspendue de manière à rendre le liquide optiquement vide. A. CŒHN a fait voir en outre, dans une étude faite à l'occasion de sa première observation, que le sens et la grandeur de la charge électrique qui se développe au contact de corps non métalliques, est déterminée par la grandeur relative de leur constante diélectrique. Des corps à forte constante diélectrique se chargent positivement par leur contact avec des corps à faible constante diélectrique. Comme l'eau a, de tous les liquides, la plus grande constante diélectrique, elle sera toujours positive dans son contact avec d'autres corps. Par exemple, si l'on fait une émulsion d'essence de térébenthine dans l'eau, celle-ci cheminera vers le pôle négatif et l'essence vers le pôle positif. S'appuyant sur cette décou-

verte de A. Cœhn, G. Bredig s'explique, comme il suit, la floculation d'un milieu trouble à la suite de l'addition d'un électrolyte:

„Si les particules en suspension, dit-il, ont une constante „diélectrique plus faible que l'eau, elles devront se préci„piter à la suite de l'addition d'ions qui engendreront, „dans l'eau, un champ électrostatique. En effet, dans un „tel champ se produiront toujours, dans le milieu entourant „les ions, ceux des déplacements possibles qui augmenteront „la constante diélectrique; c'est-à-dire que, dans notre cas, „l'eau et l'électrolyte dissous se sépareront des particules „en suspension. Par contre, si un non-électrolyte se „trouve dissous dans l'eau, les particules en suspension, „chargées électriquement, se repousseront mutuellement par „rapport au dissolvant et se distribueront d'une manière „égale dans l'espace, du moins autant que la pesanteur le „permettra."

Bien que la loi de Cœhn sur le développement de l'électricité ait trouvé, il y a peu de temps, une confirmation dans les travaux d'Ad. Heydweiller, il ne me semble pas certain qu'elle puisse vraiment servir à l'explication de tous les faits de floculation connus. En effet, Linder et Picton ont déjà observé que certaines suspensions, loin d'être repoussées en apparence par la cathode, le sont par l'anode; tel le violet de méthyle. J'en ferai connaître d'autres plus loin, de sorte que pour ces substances l'eau ne serait pas dans les conditions voulues.

Quoi qu'il en soit de cette difficulté, sur laquelle je ne veux pas trop insister, le déplacement des troubles sous l'influence de l'électricité, ainsi que leur floculation, rappelle une observation que R. Nahrwold a déjà faite en 1878, et qui a été confirmée depuis par O.-J. Lodge (1884) et R. Irvine (1889), savoir: la floculation presque instantanée des poussières ou des fumées suspendues dans l'air, dans le voisinage d'un conducteur chargé à un potentiel

suffisamment élevé. J. Elster et H. Geitel ont attribué, récemment, la formation de la pluie, la floculation des nuages, à une circonstance semblable. Nous verrons plus loin que, malgré une certaine ressemblance indéniable dans la forme, la floculation dans les gaz est autre chose que la floculation dans les liquides.

Une explication s'écartant de celle de Cohn et de Bredig, surtout par sa simplicité, a été proposée récemment par J. Stark. Cet auteur attribue la floculation des troubles à des vésicules de gaz qui, se dégageant du liquide, s'attacheraient aux particules en suspension et, les mettant en mouvement, leur permettraient de former des flocons. Les vésicules de gaz se dégageraient du liquide parce que, à la suite de l'addition d'un sel, le liquide représenterait une solution sursaturée de gaz. Cette théorie a été réfutée, récemment, par G. Bredig [1]), qui a montré surtout qu'elle ne dit pas pourquoi les électrolytes et les non-électrolytes se comportent d'une manière si différente. Tout en me ralliant à la manière de voir de Bredig, je dois dire néanmoins que la théorie de Stark a peut-être un fond de vérité. Nous aurons l'occasion de le voir plus loin.

Enfin, je mentionnerai encore que certains auteurs se sont demandés si la persistance des troubles n'était pas un effet du mouvement brownien (O. Lehmann, Bodländer, Maltezos) qu'exécutent les fines particules dans un liquide? La floculation serait alors la conséquence d'un arrêt du mouvement. Pour trancher la question, il faudrait nécessairement savoir si le mouvement brownien est en relation avec la conductibilité électrolytique. Nous n'en sommes pas là, d'autant plus que nos connaissances sur l'origine du mouvement brownien sont encore fort obscures.

Tel est, à grands traits, le résumé que l'on peut faire des résultats et des opinions acquis aujourd'hui: il suffit

---

[1]) Zeitschrift für physikalische Chemie, t. XXXII, p. 131, 1900.

pour montrer que la solution du problème n'est pas encore fondée sur des matériaux suffisants. Je vais me permettre de passer à l'exposé de ceux que j'ai pu réunir.

Du choix du milieu trouble.

Suivant Linder et Picton, il n'y aurait pas de différence essentielle entre les suspensions et les solutions dites colloïdales; elles ne différeraient, les unes des autres, que par les dimensions des particules suspendues.

Dans ces conditions, le choix d'un milieu trouble peut être secondaire pour les expériences de floculation dont il va être question. Mais il y a une distinction à faire entre les divers troubles que l'on peut préparer, distinction qui se rapporte à leur constitution et qui se traduit par un caractère bien différent.

En effet, si l'on soumet à l'évaporation spontanée, dans le vide sec, des troubles ou des solutions colloïdales de diverses espèces, on remarque que les unes laissent un résidu à cassure conchoïde terne, plus ou moins grenu, tandis que les autres en fournissent à cassure brillante, vitreuse, et généralement d'une grande solidité. On peut, sans doute, regarder les particules qui se trouvaient en suspension dans l'eau pour former les troubles de la seconde variété comme ayant encore, entre elles, une certaine adhérence et comme formant, avec l'eau, une sorte de gelée extrêmement fluide, ou, si l'on préfère, une membrane gonflée à l'infini qui, par la dessiccation, ne floculе pas, mais se contracte de plus en plus jusqu'à laisser une pellicule ressemblant à un vernis ou à du verre. La matière des suspensions à résidus grenus serait, au contraire, composée de particules plus indépendantes. Une limite précise entre les deux cas qui viennent d'être cités n'existe naturellement pas: on peut observer tous les degrés intermédiaires.

On conçoit qu'au point de vue de la floculation, les milieux troubles se comporteront autrement selon qu'ils appartiendront à l'un ou l'autre type. Les suspensions à résidus grenus se clarifient, en effet, avec une bien plus grande vitesse sous l'influence des sels. On atteint, avec elles, au bout de quelques minutes, un résultat qui ne se produit chez les suspensions à résidus vitreux qu'après plusieurs jours. C'est que chez celles-ci, la formation des flocons est subordonnée, sans doute, à des déchirures, à des divisions dans l'adhérence des particules. Ce qui tend à prouver qu'il en est ainsi, c'est que quand elles ont floculé, il n'est plus possible de reproduire exactement l'état primitif du trouble par l'agitation comme on peut le faire au moyen des autres liquides. Le trouble formé ne reste plus en suspension aussi longtemps qu'auparavant, bien que toutes les autres conditions se trouvent les mêmes.

Les troubles à résidus grenus se forment facilement au moyen de kaolin, de silice, du carbone restant dans le traitement du marbre noir par les acides chlorhydrique et fluorhydrique, de sulfure de cuivre colloïdal, de sulfure de mercure; les autres se forment à l'aide des sulfures colloïdaux d'arsenic, d'antimoine, de cadmium, d'étain, d'hydrate de fer colloïdal, etc., ainsi que des précipités obtenus en versant dans de l'eau des dissolutions alcooliques de gomme-gutte, de laque, de mastic, de benjoin.

Étant donné que les troubles à résidus vitreux se clarifient moins vite que les autres, ils se trouvent tout indiqués pour les recherches sur la floculation, puisqu'ils laissent le temps de l'observation. En outre, le moment où la floculation se produit est facile à saisir, le liquide devenant alors plus opaque. Les suspensions à résidu grenu ne présentent pas cet avantage; avec celles-là il faut nécessairement prendre la clarification elle-même comme repère d'un essai et l'on sait les mécomptes auxquels on s'expose quand il s'agit d'en reconnaître le commencement.

Enfin, comme il fallait, de toute nécessité, faire emploi d'une substance sans action chimique avec les acides et les sels à intervenir, le choix s'est porté, finalement, sur un trouble de résine. J'ai fait une solution de 4 grammes de mastic dans 100 centimètres cubes d'alcool dont je versais, lentement, 10 centimètres cubes dans un litre d'eau pure. Il se formait de cette façon un trouble blanc laiteux contenant 0,4 gr. de résine par litre d'eau. Finalement, pour éloigner des grumeaux qui auraient pu se former, le liquide trouble était filtré à travers un filtre en papier.

On peut constater très bien, à l'aide de ce trouble, la solidarité des particules à laquelle il a été fait allusion plus haut. A cet effet, il suffit de superposer, en s'entourant de toutes les précautions nécessaires, une couche épaisse de ce trouble (4 à 5 centimètres) à de l'eau pure qui se trouve dans un vase de quelques centimètres de largeur. La résine mastic ayant une densité un peu supérieure à celle de l'eau (1,0665 à 20°), le trouble tend à descendre. Le lendemain, la surface de séparation des deux liquides, qui était plane, a pris la forme sphérique comme si le trouble avait gonflé uniformément. Un essai de contrôle, fait au moyen d'un trouble de silice très fine, a fait voir qu'ici les particules en suspension descendaient dans l'eau pure parallèlement à elle-même, ainsi que cela doit être dans le cas de leur indépendance complète. Cet état de gelée fine qui caractérise le trouble de mastic fait comprendre pourquoi le temps seul ne produit pas de clarification, tandis qu'un trouble de silice d'aspect aussi fin au début, sédimente au bout de quelques semaines.

De la floculation par l'action des acides et des sels.

On a vu plus haut que l'effet des sels ou des acides dans les milieux troubles ou dans les solutions colloïdales variait

dans une mesure énorme, en dehors de toute relation avec les constantes chimiques ou physiques généralement considérées. On a pu remarquer seulement que les sels qui sont les plus actifs sont ceux qui dérivent de l'atome à valence plus élevée. Je me suis proposé, d'abord, de soumettre ce point à un nouvel examen.

Je me suis assuré que le trouble de mastic se comporte exactement comme une solution colloïdale sous l'action des sels ou des acides. Comme chez celles-ci, la floculation ne commence que si la concentration du sel dépasse une certaine limite variant grandement avec l'espèce de sel et aussi avec le degré d'intensité du trouble. Par exemple, un trouble renfermant 0,2 gr. de mastic par litre d'eau résiste à l'action du chlorure de potassium à la concentration de 0.5 p. 100; tandis qu'un trouble renfermant 0.4 p. 100 de mastic, se clarifie, dans les mêmes conditions, au bout de quelques jours.

Ces faits étant constatés, j'ai modifié les conditions des observations. Au lieu de mêler directement au milieu trouble la solution à essayer, ainsi qu'on l'avait fait jusqu'ici, j'ai superposé le liquide trouble à une solution concentrée des sels et j'ai laissé diffuser librement les liquides. La superposition des liquides ne peut, toutefois, pas être faite à la manière ordinaire, sinon il se produirait déjà un mélange assez notable des deux liquides pour fausser les résultats. On verse d'abord le liquide trouble dans un vase cylindrique en verre au fond duquel se trouve soudé un tube fin. Ensuite on fait arriver lentement, par celui-ci, la solution concentrée en prenant toutes les précautions voulues pour éviter les bulles d'air, jusqu'à ce que la solution de sel occupe une hauteur de quelques centimètres, le liquide trouble ayant, lui, une hauteur d'environ 15 centimètres.

La floculation commence bientôt et les flocons descendent jusqu'à la couche où il y a égalité de densité entre eux et le liquide. Au bout d'un même temps, on observe que les hauteurs jusqu'où la floculation a progressé, sont différentes.

Elles ne sont pas en rapport simple avec le coefficient de diffusibilité des sels autant que nos connaissances sur la diffusibilité permettent d'en juger: on remarque que les sels dérivant des métaux polyvalents ont clarifié le trouble à une hauteur plus grande. Les sels colorés sont particulièrement utiles à observer et donnent le mot de l'énigme. Par exemple au-dessus du sulfate de cuivre, le milieu trouble était floculé sur une hauteur de 11,5 c. m., mais la couleur bleue du sulfate de cuivre n'avait monté que de quelques centimètres. A 7 centimètres de haut, il ne restait plus de doute sur l'absence de bleu. Il résulte donc de là que la floculation a lieu sur un espace d'au moins 4 centimètres, où il n'y avait plus de sulfate de cuivre. Pour contrôler cette conclusion, j'ai prélevé une prise de liquide, à l'aide d'une pipette, et j'y ai effectivement constaté l'absence de cuivre (à l'aide de K_4FeCN_6); mais, en revanche, la présence d'acide sulfurique.

Les autres sels ont été examinés de la même manière et j'ai chaque fois trouvé, au-dessus du chlorure d'aluminium, du chlorure ferrique, de l'alun, du chlorure de magnésium, du chlorure de zinc, de l'acide libre. La présence de cet acide a été aussi constatée directement à l'aide de la teinture de tournesol. J'ai prélevé ensuite, à l'aide de la pipette, le dépôt floconneux formé au-dessus de la solution concentrée de sulfate de cuivre et je l'ai lavé sur un filtre. Il était de couleur jaune verdâtre après lavage complet, et, touché avec une goutte de solution de sulfure d'ammonium, il a noirci aussitôt. Ceci prouve donc, d'une manière complète, que le sulfate de cuivre s'est décomposé pendant sa diffusion à travers le trouble; l'hydrate de cuivre a enrobé les particules de mastic et les a précipitées, tandis que l'acide sulfurique a agi, de son côté, électrolytiquement, comme nous le verrons plus loin.

La présence de l'alumine, des hydrates de fer, de zinc et de magnésium a été constatée également dans les flocons de mastic précipités par ces solutions.

Un point important à noter c'est que si l'on agite directement le trouble mastic avec du sulfate de cuivre ou du chlorure d'aluminium, les flocons de mastic qui se forment alors ne retiennent ni hydrate de cuivre ni alumine; recueillis sur le filtre, et lavés, ils ne donnent plus les réactions de Cu ou de Al. La décomposition des sels ne reste donc complète qu'à la condition que la diffusion intervienne et qu'en tout cas l'agitation ne remette pas la base et l'acide au contact.

Ces expériences montrent clairement que les solutions des sels polyvalents sont hydrolysées en solution diluée; le trouble mastic fait, en apparence, le même office qu'une paroi perméable, en ce sens qu'il retient les molécules d'hydrates pour se précipiter avec elles, tandis qu'il laisse passer plus facilement les molécules d'acides; enfin, dans la floculation des troubles, les sels des métaux polyvalents n'interviennent pas comme un tout indivisible, au contraire, la floculation dépend à la fois de deux facteurs, très énergique chacun, et doit donc être proportionnel à leur produit.

On peut rendre très démonstratif le rôle intense que joue l'hydrolyse d'un sel dans le phénomène de la floculation.

J'ai montré, dans un travail antérieur [1]), que l'on peut rendre visibles les particules d'hydrate résultant de l'hydrolyse d'un sel dissous, en faisant passer, par le liquide, un cône lumineux puissant. C'est, en somme, une application de l'expérience bien connue de Tyndall. En bien, si l'on éclaire, de cette façon, des solutions étendues de sels, on remarque que le cône lumineux qu'elles développent est tout à fait dans l'ordre de l'intensité de la floculation qu'elles exercent.

La floculation se ramène donc, dans une de ses parties, au phénomène connu depuis si longtemps sous le nom de

---

[1]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), pp. 300—315, 1899.

collage, et qui se manifeste sous des formes bien diverses. Ainsi, on sait que le charbon animal pulvérisé détruit aussi les solutions colloïdales. Le sérum de bœuf, qui donne un fort cône lumineux quand il est éclairé, coagule l'hydrate de fer colloïdal, même en solution étendue; il agit de même vis-à-vis d'autres hydrates colloïdaux. Ces précipitations des colloïdes par des corps indifférents ont été étudiées, en détail, par VAN BEMMELEN, en 1888.

J'ai répété les expériences précédentes avec un milieu trouble formé de silice. Le résultat a été le même, mais sa constatation beaucoup plus difficile par suite de la rapidité de clarification de ce trouble.

Les troubles et le mouvement brownien.

On a déjà pensé, plus d'une fois, à attribuer au mouvement brownien un rôle dans la conservation des milieux troubles. Il est, en effet, difficile de concevoir pourquoi les particules suspendues dans le liquide paraissent comme soustraites à l'action de la pesanteur. Les arguments qu'on a tirés de la viscosité du liquide et de l'exiguïté des particules ne peuvent qu'expliquer la lenteur de la chute et non la suspension indéfinie que l'on observe avec certains troubles.

Si, au contraire, les particules sont tiraillées incessamment, en tous sens, on conçoit qu'une descente puisse même être efficacement combattue, d'autant plus que le mouvement brownien, manifestation de ces tiraillements, n'a lieu que si les particules en suspension sont assez petites et si elles ne sont pas groupées en flocons.

J'ai essayé de voir, à l'aide du microscope, ce qui se produit quand le trouble reçoit une solution électrolytique.

Pour cela, j'ai déposé d'abord sur le porte-objet une goutte d'un trouble de gomme-gutte, ce trouble permet-

tant de voir le plus facilement le mouvement brownien. Le grossissement de l'appareil était de 600 diamètres.

Dans ces conditions, le spectacle qu'on a sous les yeux donne bien à penser qu'une clarification n'est vraiment pas possible, tant les gouttelettes de gomme-gutte paraissent agitées en tous sens. Il est à noter que quand deux gouttelettes se heurtent, elles rebondissent sans s'accoler; il leur reste donc une couche liquide adhérente qui empêche le contact au moment du choc. Le spectacle dure des heures entières et ne se termine que par l'évaporation de la goutte.

Pour observer l'effet d'un liquide électrolytique sur le mouvement brownien, il faut prendre une précaution spéciale, sinon l'objet ne se trouverait plus au point au moment intéressant. On laisse tomber un couvre-objet sur la goutte de trouble provenant d'eau pure et de gomme-gutte, de manière que les coins du couvre-objet ne soient pas mouillés; et l'on fixe ces coins sur le porte-objet au moyen d'une goutte de paraffine fondue. On met ensuite l'appareil au point et l'on dépose sur l'un des bords du couvre-objet une goutte d'une solution électrolytique. Par diffusion, celle-ci pénètre lentement dans le trouble. Au moment où les premières parties de l'électrolyte arrivent dans le champ du microscope, on voit les gouttelettes de gomme-gutte s'animer d'un mouvement de translation, cesser de rebondir à la suite du choc et former des chapelets irréguliers qui fuient dans la direction de la diffusion comme emportés par un torrent.

En un mot, l'électrolyte rend l'agglutination des gouttelettes possible, sans doute parce qu'il les dépouille de leur dernière couche de liquide et leur permet, de cette façon, d'arriver au contact réel.

Les milieux troubles dans un champ électrique.

J'ai rappelé, au début de cet article, que la loi de Cœhn sur le développement de l'électricité aussi bien que les essais d'électrolyse faits à l'aide de solutions colloïdales, avaient conduit à regarder les particules solides en suspension dans l'eau comme chargées d'électricité négative relativement au liquide et même à attribuer à cette charge électrique un rôle dans leur égale répartition dans le milieu.

Il devenait, en conséquence, intéressant de vérifier la possibilité d'enlever aux particules leur charge électrique et d'observer si, dans ces conditions, la floculation ne se produirait pas.

Tous les essais entrepris dans cette voie ont eu un résultat négatif, c'est-à-dire qu'ils n'ont jamais eu pour effet la floculation des troubles. Il est donc superflu d'entrer dans le détail des opérations; je me bornerai à mentionner les expériences que j'ai faites.

Pour éviter les erreurs d'observation qui auraient pu résulter, dans le cas présent, de l'emploi d'un trouble d'une espèce unique, j'ai opéré, non seulement avec les troubles de mastic, de silice, dont les particules ne conduisent pas l'électricité, mais encore avec les solutions colloïdales d'argent, d'or et de platine obtenues par la pulvérisation de ces métaux sous l'eau, au moyen de l'arc voltaïque, suivant la méthode du Dr. Bredig [1]). La concentration a également été variée.

Les troubles ou solutions colloïdales ont été successivement exposés, pendant environ deux heures, aux rayons Röntgen, à l'influence d'une aigrette électrique, à l'action d'une machine de Holz et enfin au courant alternatif d'une forte bobine d'induction. Malgré la puissance de décharge

---

[1]) Zeitschrift für angewandte Chemie, 1898, Heft 41.

de tous ces moyens, il ne s'est manifesté, dans aucun cas, le moindre changement dans les troubles.

Ces résultats négatifs ne sont pourtant pas sans utilité. Ils paraissent prouver au moins que la floculation au sein d'un diélectrique, tel que l'eau, se produit d'une manière tout autre que la floculation au sein d'un gaz. D'après les recherches de A. von Obermayer et von Pichler [1]), qui ont répété les expériences de Nahrwold et de Lodge, la précipitation des poussières dans l'air serait causée, en partie seulement, par la charge électrique des particules et en partie par le vent électrique. On conçoit que cette dernière cause ne trouve pas son équivalent dans le cas où le milieu est un liquide.

J'ai repris ensuite l'examen du cheminement des particules sous l'influence de l'électricité que j'avais observé, il y a peu de temps, indépendamment de A. Cœhn. Mon but était, à présent, de m'assurer si, véritablement, les particules en suspension sont généralement repoussées par la cathode. Le trouble était contenu dans un tube en verre, en U; il était mis en relation avec une batterie d'accumulateurs de 20 volts et 8 ampères par des électrodes de platine à grande surface.

J'ai d'abord constaté que si l'une des électrodes plonge seule dans le liquide, le champ électrique qu'elle développe est absolument sans effet sur la floculation. En remplaçant même les accumulateurs par la source électrique de la Ville, qui a 110 volts, le résultat demeure également nul. Mais si un courant peut passer, quelque faible qu'il soit, la floculation commence et elle est déjà visible après environ une demi-heure. Si le trouble à essayer est fait au moyen d'eau bien pure, le courant produit par la batterie de 20 volts est si faible qu'on ne peut le mesurer à l'aide du galvanomètre horizontal N°. 366 de Hartmann et Braun: l'aiguille de l'instrument se déplace à peine au moment de

---

[1]) Fortschritte der Physik. t. 41 (2) p. 558; 1885.

la fermeture du courant. Néanmoins, la floculation du trouble a lieu, bien que lentement. Il est donc prouvé, je crois, que la floculation n'est pas influencée par un champ stationnaire d'électricité, mais bien par le plus faible courant.

Le tableau suivant comprend, dans sa première colonne, les troubles qui paraissent repoussés par la cathode (qui remontent le courant), et dans la seconde ceux qui sont repoussés par l'anode.

Troubles qui remontent le courant.	Troubles qui descendent le courant.
Argent colloïdal.	Hydrate ferrique colloïdal.
Or colloïdal.	Hydrate de cadmium.
Platine colloïdal.	Violet de méthyle.
Soufre.	Bleu de méthyle.
Sulfure d'arsenic.	Rouge de Magdala.
Sulfure d'antimoine.	Acide silicique.
Sulfure de cuivre.	
Sulfure de plomb.	
Sulfure de cadmium.	
Chlorure d'argent.	
Bleu d'aniline.	
Indigo.	
Vert de méthylaniline.	
Auréosine.	
Fuchsine.	
Mastic.	
Gomme-gutte.	

En conséquence, sur vingt-trois substances essayées, six ou environ le quart descendent le courant, c'est-à-dire que leurs particules ne se chargent pas nécessairement négativement par rapport à l'eau.

Picton et Linder avaient dit qu'en mêlant un trouble qui se clarifie à l'anode avec un trouble qui se clarifie à la cathode, il y a floculation. Ce fait tendrait à reconnaître une origine électrique à la floculation. Je dois dire, cependant, que je ne l'ai trouvé vérifié que dans le mélange du bleu d'aniline et du rouge Magdala; quinze

heures après le mélange, le liquide était clarifié. Ce fait, isolé, peut être aussi attribué à d'autres causes qu'à une cause électrique. Il convient donc de ne pas trop s'y arrêter.

Les milieux troubles et les électrolytes.

Au lieu d'opérer comme l'avaient fait Barus et Bodländer, c'est-à-dire de comparer la quantité de matière déposée par le milieu trouble avec le poids d'électrolyte qu'on lui avait ajouté, j'ai comparé directement la floculation dans des milieux de même conductibilité électrique.

La préparation de ces milieux est loin d'être commode; on y arrive cependant en opérant comme il suit:

Supposons, à titre d'exemple, qu'il s'agisse de préparer deux troubles de mastic de même conductibilité contenant, l'un de l'acide chlorhydrique, l'autre du chlorure de potassium.

On fera d'abord des solutions des deux électrolytes à des titres approximativement inverses à leur conductibilité électrique en s'aidant, à cet effet, des tableaux de Kohlrausch [1]). Ainsi, étant donné que les conductibilités électriques, en solutions à 10 p. 100, des deux corps cités sont, respectivement, proportionnelles aux nombres

6302 et 1359:

et que, en outre, on parte d'une solution à 3 p. 100 d'acide chlorhydrique, on calculera le titre de la seconde solution d'après:

$$1359 : 6302 = 3 : x,$$

d'où

$$x = 13.91.$$

---

[1]) Das Leitvermögen der Elektrolyten. Leipzig. 1898.

On prélève ensuite 50 centimètres cubes d'eau pure à l'aide d'une pipette et l'on y ajoute 2 centimètres cubes de la solution à 3 p. 100 d'acide chlorhydrique. On détermine alors, à l'aide de ce liquide, dans l'appareil de Kohlrausch (pont à rouleau), et en intercalant une résistance de 1000 ohms, le point où le téléphone de l'appareil ne chante plus. Ce point servira de repère pour ajuster l'autre liquide.

Comme ci-dessus, on ajoutera d'abord 2 centimètres cubes de la solution de chlorure de potassium à 50 centimètres d'eau pure de même température que précédemment, et l'on essayera le liquide dans l'appareil de Kohlrausch. On entend alors le téléphone chanter: c'est que la solution de chlorure de potassium conduit plus ou moins mal l'électricité que la solution type. Alors, en tournant le rouleau dans un sens ou dans un autre, jusqu'à ce que le téléphone se taise, on reconnaîtra si l'on doit diluer la solution de chlorure de potassium ou la concentrer davantage. On atteindra le but final, savoir une solution dont 2 centimètres cubes ajoutés à 50 centimètres cubes d'eau représentent un liquide d'une conductibilité donnée, par approximations successives.

Le résultat étant acquis, on ajoutera les 2 centimètres cubes de l'une et de l'autre solution à des prises de 50 centimètres cubes de trouble de mastic (voir plus haut le titre) et l'on aura deux liquides dans les mêmes conditions de conductibilité. Au contrôle, à l'aide de l'appareil de Kohlrausch, le rouleau revenait au même point avec une approximation de trois à quatre divisions, ce qui, pour notre sujet, est tout à fait suffisant.

Mais il se présente une difficulté quand la conductibilité des électrolytes est très faible. Alors il n'est plus possible d'arriver à une concentration telle que 2 centimètres cubes de la solution équivalent à 2 centimètres cubes de la solution d'acide chlorhydrique. C'est surtout le cas pour les acides organiques (formique et acétique). Il faut alors, de

toute nécessité, passer par des solutions qui, malgré leur concentration, obligeraient à ajouter un volume très fort aux 50 centimètres cubes d'eau, ce qui altérerait les conditions de la floculation. On tourne la difficulté comme il suit: 1°. on fait une solution très concentrée de l'électrolyte et l'on détermine le volume V d'eau qu'il faut ajouter à un volume v de l'électrolyte pour que $V + v$ soient égaux à 52 centimètres cubes et qu'en même temps la conductibilité soit égale à celle de la solution type; 2°. on fait un trouble de mastic à un titre concentré, connu, par exemple à 1.2 p. 1000 au lieu de 0.4; puis on calcule le degré de dilution auquel on doit le ramener pour que V centimètres cubes de ce trouble additionné de v centimètres cubes de l'électrolyte donnent 52 centimètres cubes de trouble au titre de 0.4 p. 1000 en usage dans tous les essais.

Par exemple, si V et v ont été trouvés respectivement égaux à 39 centimètres cubes et 13 centimètres cubes pour que leur somme, égale à 52 centimètres cubes, représente un liquide de conductibilité voulue, on calcule comme il suit le volume de trouble mastic à 1.2 p. 1000 qu'il faut prendre:

1000 centimètres cubes du trouble en usage contenant 0.4 gr. de mastic, les 52 centimètres cubes à former contiendront:

$$\frac{0.4 \times 52}{1000} = 0.0208:$$

or, 1000 centimètres cubes du trouble concentré renfermant 1.2 gr. de mastic, 0.0208 gr. se trouveront dans:

$$\frac{1000 \text{ c. c.} \times 0.0208}{1.2} = 17.3:$$

ces 17.3 c. c. seront alors portés à 39 centimètres cubes par addition de 21.7 c. c. d'eau, puis ils recevront les 13 centimètres cubes de l'électrolyte. Ce travail étant fait, on vérifie le résultat au moyen de l'appareil de Kohlrausch.

On le voit, ces opérations ne laissent pas que d'être très longues; ce n'est qu'au prix du temps que l'on peut arriver à réaliser cette double condition: égalité de conductibilité électrique et égalité de concentration du trouble.

Remarque sur la détermination de la floculation. — J'ai déjà dit plus haut que la clarification d'un trouble de résine mastic comprend deux parties distinctes: 1°. la formation des flocons ou la floculation; 2°. le dépôt des flocons. La seconde partie est soumise à diverses conditions, notamment au degré de fluidité du liquide et à sa composition chimique. Ces derniers facteurs étant nécessairement différents, par suite de l'addition de sels et d'acides en quantités différentes au trouble qu'on examine, il va de soi que dans la comparaison des effets des électrolytes, on ne devra faire entrer en ligne de compte que ceux de la première partie, c'est-à-dire le temps compris entre le moment du mélange du trouble et de l'électrolyte et l'apparition des flocons. Celle-ci se reconnaît au changement d'aspect du trouble: de blanc bleuâtre qu'il était par réflexion de la lumière, il devient plus opaque et plus gris; à la longue, on distingue alors l'apparition de grumeaux.

Je passe à présent à la relation des essais.

1°. Essais d'électrolytes quelconques.

Dans une première série d'essais, j'ai comparé la floculation produite par des électrolytes quelconques, mais, bien entendu, de même conductibilité.

Ont été mis en usage:

HCl	$BaCl_2$
H_2SO_4	$MgSO_4$
KCl	$Al_2(SO_4)_3$
K_2SO_4	Fe_2Cl_6
KCN	
$MgCl_2$	Al_2Cl_6

Les sels d'aluminium, de fer, de magnésium ont produit une floculation presque immédiate; les acides chlorhydrique et sulfurique ont opéré aussi avec rapidité, tandis que les sels de potassium n'avaient encore produit aucun effet visible après vingt-quatre heures. En un mot, il ne pouvait être question d'une égalité dans la floculation. Comme dans les cas rappelés plus haut, les sels ne donnant pas des solutions optiquement vides, opèrent avec une vitesse considérablement plus grande que les acides qui déterminent cependant aussi une floculation rapide.

Ces essais démontrent que la comparaison de sels s'hydrolysant ne peut donner un résultat simple: l'attraction spéciale de la matière du trouble pour l'hydrate métallique formé, absorbe complètement, à elle seule, l'effet dû à l'électrolyte. Les essais utiles devront donc se restreindre aux sels alcalins ou aux acides. Le résultat des observations sera plus étroit, mais il donnera cependant quelques fruits.

2° Electrolytes à ions métalliques.

J'ai préparé les troubles de même conductibilité en faisant usage des composés de potassium suivants:

KCl	K_2SO_4
KBr	KNO_3
KI	$KClO_3$
KOH	KPO_3
KCN	HCO_2K

Cette fois, la floculation s'est faite dans le même temps, autant qu'on en pouvait juger, pour toutes les solutions excepté pour celles de KOH et de KCN. Ces exceptions sont-elles accidentelles ou réelles? Il importe de le savoir pour juger la portée du fait nouveau constaté.

A cette fin, j'ai préparé des troubles de mastic contenant respectivement des proportions croissantes: 0.5; 1; 2; 4; 8; 16 p. 100 de KOH ou de KCN, et je les ai aban-

données à elles-mêmes. Aucune de ces solutions n'a donné des flocons; les inférieures ont, au plus, montré un peu plus d'opacité, tandis que les supérieures se clarifiaient par suite d'une dissolution lente de la résine. Après une dizaine de jours, la clarification était complète.

Il résulte de là que les solutions d'alcalis ou de sels dérivant d'acides très faibles apportent, de leur côté, un élément perturbateur dans les observations relatives à l'effet de la conductibilité électrique et qu'il faut les exclure comme les sels des métaux lourds ou polyvalents.

Si nous faisons donc abstraction du résultat fourni par KOH et KCN, nous arrivons à conclure que l'action des électrolytes est intimement liée à la nature de l'ion métal et paraît indépendante de la nature chimique des anions ou ions métalloïdes, cenx-ci pouvant différer sans que la floculation ait lieu, pour cela, dans un temps plus ou moins long.

A titre de contrôle, j'ai répété les observations précédentes sur une série d'électrolytes à base de Na (hormis NaOH et NaCN) ayant même conductibilité que la précédente. La vitesse de floculation a encore été la même pour tous les sels mais, relativement à la série précédente, elle a été un peu plus lente. Ceci démontre bien que l'ion métal est doué d'un pouvoir spécifique sur la floculation.

3° Electrolytes à ions H.

J'ai fait ensuite des solutions troubles acides, de même conductibilité électrique, à l'aide de:

HCl	H_2SO_4
HBr	HPO_3
$HClO_4$	H_2CO_2
HNO_3	

Ces sept liquides ont floculé dans le même temps et considérablement plus vite qu'un essai témoin préparé au moyen de chlorure de potassium. Après une demi-heure, les flocons étaient formés dans les solutions

acides, tandis que dans la solution de chlorure de potassium, bien que de même conductibilité, la floculation ne s'est faite que plusieurs jours après.

4° Electrolytes à mêmes anions.

Bien que les expériences précédentes montrent, autant que possible, qne la floculation dépend surtout du cathion, j'ai tenu à vérifier le fait directement et j'ai comparé l'effet des électrolytes suivants:

HCl	KBr	$HClO_4$	H_2SO_4	HNO_3
KCl	$NaBr$	$NaClO_4$	Na_2SO_4	KNO_3
$CaCl_2$	$BaBr_2$	—	K_2SO_4	$NaNO_3$
$BaCl_2$	—	—	$MgSO_4$	—

Le résultat a été entièrement conforme à ce qu'on pouvait prévoir d'après les effets précédents: dans aucune des séries il n'y a eu égalité de floculation, bien loin de là. Ce fait paraît d'autant plus significatif que la vitesse des ions Cl, Br, ClO_4, NO_3 est près d'être la même, comme on sait. L'influence des cathions est donc vraiment prépondérante.

Il découle de toutes ces observations que la conductibilité électrique ou l'ionisation n'est pas directement cause de la floculation, sinon des liquides ayant le même nombre d'ions devraient produire un même effet. Mais on aura remarqué que, dans leur action floculante, les ions se rangent exactement dans l'ordre de leurs vitesses de cheminement dans les électrolytes: l'ion H marche le plus vite, puis vient K et enfin Na. Cette remarque peut être généralisée. Et effet, j'ai comparé encore le pouvoir floculant de solutions de même conductibilité des chlorures de potassium, sodium, rubidium, lithium, calcium et ammonium. La vitesse de floculation a été effectivement dans l'ordre de la vitesse des ions, excepté avec le

chlorure de lithium qui a accusé une vitesse plus grande que celle du chlorure de potassium, alors que, cependant, l'ion Li chemine moins vite que K. Cette exception peut sans doute trouver son explication dans la propriété que possède le lithium de réagir plus facilement avec l'eau pour former de l'acide chlorhydrique et de la lithine, de sorte que la vitesse plus grande constatée ici serait à attribuer à l'apparition d'un certain nombre d'ions H qui, effectivement, ont la plus grande vitesse.

La plupart des observations précédentes ont été reprises au moyen de troubles de silice ou de kaolin; elles ont conduit aux mêmes résultats, mais moins nettement; ces derniers troubles ayant déjà, ainsi que cela a été dit plus haut, une tendance à la sédimentation spontanée et se clarifiant, en tout cas, beaucoup plus rapidement que les troubles de mastic.

Si l'on se demande, à présent, quelle peut être la cause de la floculation électrolytique des troubles, je crois que l'on devra faire intervenir en première ligne la vitesse des ions, et en seconde ligne seulement, leur nombre. L'explication proposée par G. Bredig (voir plus haut) se rapporterait à l'effet du nombre des ions, mais la façon d'agir de leur vitesse demande encore à être éclaircie. A ce sujet je ferai mention d'une observation qui, si elle n'apporte pas avec certitude la solution désirée, me paraît la préparer.

On a vu plus haut que les troubles de résine, surtout, se comportent comme s'ils étaient une gelée extrêmement fluide. Cela étant, on peut concevoir qu'elles contrarient

tout déplacement qui tend à se produire dans leur milieu; bref, elles peuvent présenter, quand elles sont mêlées d'un électrolyte, une résistance électrique plus grande que l'électrolyte supposé débarrassé du trouble. Toutes les tentatives que j'ai faites pour constater si vraiment il en est ainsi, ont échoué en faisant usage de trouble mastic, ou du moins, les erreurs d'observation ont masqué le résultat. Supposant alors que la résistance électrique inhérente au trouble pouvait échapper aux moyens de mesure dont je disposais, j'ai préparé une solution de gélatine, assez épaisse, en vue de multiplier la résistance, si tant est qu'elle existe, et j'en ai comparé la conductibilité, après y avoir ajouté une quantité connue de solution de KCl, avec une solution du même sel dans l'eau pure, toutes autres conditions étant égales. J'ai trouvé, cette fois, une augmentation de résistance [1]). La solution sans gélatine présentait 699 ohms et la gelée 719 ohms, soit donc environ 2.9 p. 100 de plus.

Si l'on accepte ce résultat, on est conduit à regarder la solution d'un électrolyte comme douée de la faculté d'écarter les obstacles qui s'opposent au cheminement des ions à partir d'une certaine concentration ou conductibilité. La floculation des troubles serait alors à assimiler à une précipitation physique produite par l'altération des propriétés du liquide, par suite de la présence d'un électrolyte; altération d'autant plus profonde que la vitesse des ions serait plus grande.

Enfin, comme on a vu plus haut que l'électricité ne produit une floculation que si elle se trouve à l'état de courant, on est conduit à regarder un liquide électrolyte comme un milieu dans lequel il y a un transport conti-

---

[1]) Ce résultat est en contradiction avec des observations que j'ai lues il y a longtemps et dont j'ai perdu la trace, savoir: que la vitesse des réactions chimiques est aussi grande dans les gelées que dans l'eau.

nuel d'ions, puisque, dans un conducteur de cette nature, l'électricité n'est véhiculée que par les ions. Cette conclusion n'est certes pas en opposition avec la théorie cinétique de la matière et elle s'adapte très bien à cette circonstance que ce sont les ions qui marchent le plus vite qui floculent le mieux les troubles. Peut-être même l'apparition des gaz qui se dégagent si facilement autour des particules en suspension, que J. Stark (voir plus haut) a cru pouvoir leur attribuer la cause de la floculation, doit-elle être regardée comme un témoignage de ces courants intérieurs.

Résumé.

Les résultats auxquels ont conduit ces recherches peuvent être ramenés aux point suivants:

1°. Les solutions de sels qui ne peuvent être obtenues à l'état optiquement vide, ont un pouvoir floculant considérablement plus élevé que les solutions de tous les autres sels. La cause de cette énergie plus grande se trouve, d'une part, dans le pouvoir agglutinant des hydrates métalliques formés par l'action hydrolysante de l'eau; d'autre part dans la forte action floculante des acides produits en même temps.

La floculation due aux hydrates est en relation étroite avec l'espèce de trouble, aussi bien qu'avec la nature chimique et physique des hydrates.

2°. Les troubles se comportent jusqu'à un certain point vis-à-vis des solutions de sels à la manière d'une membrane; les sels les traversent par diffusion de façon que les corps doués d'une plus grande diffusibilité prennent de l'avance sur les autres, ou de façon que l'hydrolyse d'un sel en solution se marque par la progression de traces d'acide à travers le trouble, tandis que l'hydrate s'ag-

glutine avec la matière troublante et forme des flocons qui se déposent.

3°. Le mouvement brownien peut ne pas être étranger à la persistance des troubles extrêmement fixes. Les particules en suspension dans de l'eau pure peuvent se choquer, par suite du mouvement brownien, sans qu'elles ne s'agglutinent nécessairement; mais si l'eau contient un électrolyte, l'agglutination a lieu dès le contact, le mouvement brownien cesse et les flocons formés se déposent.

4°. La floculation ne se fait pas sous les actions électriques en état de produire la décharge à distance. Les rayons Röntgen et les aigrettes sont sans influence, ainsi que l'électricité développée dans une machine ou une bobine d'induction. La floculation dans les liquides ne peut donc être assimilée à la précipitation des poussières dans l'air.

5°. Un courant électrique, quelque faible qu'il soit, produit la floculation. Celle-ci est d'autant plus rapide que l'intensité du courant est plus grande. Généralement la clarification du liquide commence à la cathode.

6°. Des électrolytes de même conductibilité, mais de cathions et d'anions différents, ont une influence très inégale sur la floculation. Celle ci ne dépend donc pas exclusivement de la conductibilité électrique.

7°. Les électrolytes à même cathion (ion metal) produisent la floculation d'un trouble donné dans le même temps; l'espèce des anions ne joue donc qu'un rôle secondaire.

8°. La vitesse de floculation dans divers électrolytes à même cathion est complètement dans l'ordre de vitesse de cheminement des cations dans les électrolyses. Il paraît donc que la cause première de la floculation soit à trouver dans la vitesse des ions.

Institut de chimie générale de l'Université.

Liège, 5 juillet 1900.

BIBLIOGRAPHIE.

1. Th. Scheerer, Einige Beobachtungen über das Absetzen aufgeschlämmter pulverförmige Körper in Flüssigkeiten (Pogg. Ann. T. 82, p. 419, 1851).
2. Ch. Schlösing, Sur la précipitation des limons par des solutions salines très étendues (Comptes rendus, T. 70, p. 1345, 1870).
3. R. Nahrwold, Ueber die Luftelektricität (Wied. Ann., T. 5, p. 460, 1878).
4. Ad. Mayer, Ueber die Einwirkung von Salzlösungen auf die Absetzverhältnisse thoniger Erden (Beiblaetter, T. III, p. 468, 1878).
5. H. Schulze, Schwefelarsen in wässeriger Lösung (Zeitschr. f. prakt. Chemie, T. 25, p. 431, 1882).
6. Id., Antimonsülfür in wässeriger Lösung (Id., id., T. XXVII, p. 320, 1883).
7. O. J. Lodge, Wirkung der Elektricität auf staubige Luft (Fortschritte d. Phys., T. XL (1), p. 478, 1884, et Id., T. XLI (1), p. 480, 1885).
8. J. Thoulet, Attraction s'exerçant entre les corps en dissolution et les corps solides immergés (Comptes rendus, T. 99, p. 1072, 1884, et T. 100, p. 1002, 1885).
9. S. Arrhénius, Ueber die innere Reibung verdünnter wässeriger Lösungen (Zeitschr. f. phys. Chemie, T. I, p. 285, 1887).
10. W. Spring et G. de Boeck, Sur le sulfure de cuivre à l'état colloïdal (Bull. de la Soc. chim. de Paris, T. 48, p. 165, 1887).
11. W. Spring et de Boeck, Sur un oxyde de manganèse soluble dans l'eau (Id., id. p. 170, 1887).
12. C. Winssinger, Sur l'état colloïdal (Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (3), T. XV, p. 257, 1888).
13. C. Barus, Ueber das Setzen von feinen festen Massentheilchen in Flüssigkeiten (Beiblaetter, T. XII, p. 563, 1888).
14. J.-M. van Bemmelen, Ueber die Natur der Colloidsubstanzen und ihren Wassergehalt (Ber. d. chem. Ges., T. XXI, R., p. 826, 1888).
15. R. Irvine, Bemerkung über die Verdichtung der Kohletheilchen im Rauch (Chem. Centralbl. 1889 (2), p. 220).
16. N. Ljubawin, Ueber das Gefrieren colloïdaler Lösungen (Deuts. chem. Ges. T. XXII, R., p. 727, 1889).
17. C. Fuchs, Scheinanziehungen und Scheinabstossungen zwischen suspendirten Theilchen (Beiblaetter, T. 14, p. 469, 1890).
18. A.-J. Prange, Ueber einen allotropischen Zustand des Silbers (Ber. d. chem. Ges., T. 24, (2), p. 69, 1891).

19. C. Barus et E.-A. Schneider, Ueber die Natur der kolloidalen Lösungen (Zeitschr. f. phys. Chem., T. VIII, p. 278, 1891).
20. A. Sabanyew, Versuch einer Classification der löslichen Colloïde (Ber. d. Deuts. chem. Ges., T. 24, (4), p. 666, 1891).
21. G. Bodlaender, Versuche über Suspensionen (Neues Jahrb. für Mineralogie, T. 2, p. 147, 1893).
22. O. Lehmann, Ueber Sedimentation und Farbstoffabsorption (Zeitschr. f. phys. Chemie, T. 14, p. 157, 1894).
23. S.-E. Linder et H. Picton, Solution and Pseudosolution (Chem. Soc., T. 61, p. 137, 1892, et 67, p. 63, 1895).
24. O. Lehmann, Eine neue Erscheinung beim Durchgang der Electricität durch schlechtleitende Flüssigkeiten (Wied. Chem., T. 52, p. 455, 1894).
25. W.-J. A. Blins, Die scheinbaren Kräfte zwisschen festen in Flüssigkeiten schwebenden Körpertheilchen (Beiblaetter, T. 19, p. 611, 1895).
26. C. Maltezos, Sur le mouvement brownien (Comptes rendus, T. 121, p. 303, 1895).
27. E. Malvoz, Recherches sur l'agglutination du bacillus typhosus par les substances chimiques (Annales Pasteur, juillet 1897).
28. A. Coehn, Ueber electrische Wanderung der Colloiden (Chem. Centralbl. p. 789 (2), 1897).
29. L. Crismer, Le mécanisme des précipitations physiques (Mémoire in-8o de l'Acad. roy. de Belgique, T. LVIII, 1898).
30. A. Coehn, Ueber ein Gesetz der Elektricitätserregung (Wied. Ann., T. 64, p. 217, 1898).
31. C.-E. Linebarger, Koagulirungsgeschwindigkeit kolloidaler Lösungen (Id., p. 6 (2), 1898).
32. W. Spring, De l'influence de l'électricité sur la sédimentation des liquides troubles (Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (3), T. 35, p. 780, 1898).
33. G. Bredig, Darstellung colloidaler Metalllösungen durch elektrische Zerstäubung (Zeitschr. für angewandte Chemie), Hft. XLI, 1898).
34. J.-S. Townsend, Elektrische Eigenschaften frisch entwickelter Gase (Chem. Ztg. Repert.), p. 141, 1898).
35. Ad. Heydweiller, Ueber die Berührungselektricität zwischen Metallen und Flüssigkeiten (Wied. Ann., T. 66, p. 535, 1898).
36. J. Stark, Ueber Pseudofällung und Flockenbildung (Wied. Ann. T. 68, p. 117, 1899).
37. J. Stark, Ueber die Coagulation kolloidaler Lösungen (Id., Id., T. 68, p. 610, 1899).
38. J. Elster et Geitel, La pluie et l'électricité atmosphérique (Revue scientifique (4), T. 13, p. 472, 1900).

L'état physique de substances, insolubles dans l'eau, formées dans un milieu de gélatine,

PAR *M.* C. A. LOBRY DE BRUYN.

Il y a deux ans je me suis occupé de quelques expériences sur la formation de corps insolubles dans un milieu de gélatine; les observations que j'ai faites ont été publiées déjà sommairement à cette époque. [1]) Comme quelques-uns des résultats obtenus présentent un intérêt plus général, et comme parmi les expériences il y en a qui se prêtent à une démonstration de cours, je veux en donner ici une publication un peu plus détaillée.

J'avais été frappé il y a plusieurs années qu'en mélangeant des solutions tièdes équivalentes de chromate de potasse et de nitrate d'argent, contenant toutes les deux 5 à 10 p. 100 de gélatine, un précipité de chromate d'argent ne prenait pas naissance, quoique le mélange se colorât en rouge-brique, tandis que les solutions sans gélatine donnaient un précipité abondant de chromate d'argent rouge-foncé. Au refroidissement le mélange à la gélatine se prenait en une masse rouge transparente, ressemblant au verre rouge.

D'autre part tout chimiste qui a eu à faire des analyses

---

[1]) Séance de l'Acad. R. d. Sc. du 25 Juin 1898, p. 61 et l'extrait Z. f. phys. Ch. 29, 562. Voir aussi: v. BEMMELEN, Z. f. anorg. Ch. 18 (1898) p. 36.

de mélanges contenant des corps organiques, comme p. e. de la gomme ou de la gélatine, a pu constater que plusieurs précipités, p. e. ceux des sulfures métalliques, ne paraissent pas, et qu'il est donc nécessaire de détruire ces substances organiques avant l'application des méthodes ordinaires de séparation.

Des observations de ce genre me furent rappelées par une communication de M. Ernst Cohen sur „l'influence présumée de la gélatine sur la transformation double des sels" [1]. M. Gaedicke [2]) avait cru déduire de quelques observations, que la transformation de $AgAzO_3$ et KBr en $AgBr$ et $KAzO_3$ dans une solution tiède contenant de la gélatine reste incomplète, à cause de la présence de ce dernier corps, quoique les solutions des sels fussent équivalentes. Pourtant M. Cohen, en comparant la conductibilité électrolytique des solutions avant et après le mélange, a prouvé que M. Gaedicke avait été dans l'erreur; la conductibilité se trouva égale à celle d'une solution de nitrate de potasse et la transformation était complète.

Il est à remarquer pourtant que la transformation entre KBr et $AgAzO_3$ dans un milieu de gélatine ne se trahit pas par un trouble; la masse refroidie est tout à fait transparente, d'un éclat bleu-violet et beaucoup plus limpide que le mélange blanc, non transparent, qu'on obtient en se servant des solutions aqueuses pures de la même concentration. Ce phénomène du reste est bien connu, lors de la fabrication de plaques photographiques [3]).

Voici donc quelques exemples de phénomènes qui frappent le chimiste; la non-formation de précipités, en présence de gélatine, dans quelques cas où l'on voit se former, en

---

[1]) Jahrbuch f. Photographie de M. Eder, 1895.

[2]) Photogr. Wochenblatt, 1894.

[3]) Voir pag. 244 e. s. L'on sait que le $AgBr$, formé en solution aqueuse neutre, possède la propriété de rester longtemps partiellement en suspens.

solution aqueuse pure, une précipitation abondante. J'ai étendu maintenant ces observations sur un grand nombre de réactions qui donnent lieu à la formation de précipités, en faisant emploi d'un milieu de gélatine aqueuse de 5 à 10 p. 100. Il résulte des nombreuses expériences que j'ai faites, que ce qui est une exception pour l'eau pure ou bien est réalisé difficilement, à savoir la formation de solutions colloïdales, est un phénomène général pour la gélatine aqueuse.

L'on sait que, surtout dans les dernières années, on a réussi à préparer un nombre assez notable de solutions colloïdales aqueuses; on peut citer e. a. celles du soufre, du sélenium, du cuivre, de l'argent, de l'or [1]), des sulfures d'antimoine, d'arsénic, d'étain et de cuivre, des hydroxydes de fer, de chrome et d'aluminium, de silice [2]). Ces solutions colloïdales ou pseudo-solutions sont envisagées comme contenant les substances à un état de division extrêmement fine, les dimensions des particules étant situées entre celles des longueurs d'onde de la lumière et celles des molécules elles-mêmes. La plupart de ces solutions colloïdales ne sont pas très stables; les particules tendent à s'unir en flocons visibles, la transparence diminue et les substances se précipitent. Quand on se sert de gélatine aqueuse, il est chose facile d'obtenir pour ainsi dire toutes les substances amorphes insolubles sous forme de solution colloïdale ou pseudo-solution. Le milieu colloïde de la gélatine aqueuse en est la cause. On obtient, après le refroidissement du mélange des solutions tièdes, des gélatines claires et transparentes; celles-ci font presque toujours voir à la lumière réfléxie un éclat interne ou une espèce de fluorescence. Ces phénomènes optiques démontrent clairement combien sont

---

[1]) Après 1898 encore le Bi et le Cu métalliques par M. Lottermoser et par M.M. Vanino et Teubert.

[2]) Pour la littérature voir Bredig. Z. f. angew. Ch. 1898, 11 Oct., et surtout van Bemmelen dans ses mémoires détaillés dans la Z. f. anorgan. Chemie de ces dernières années.

petites les particules formées dans le milieu de la gélatine [1]).

Parmi les substances avec lesquelles j'ai opéré je veux nommer: le mercure, l'argent et l'or métalliques, les combinaisons halogénées de l'argent, les sulfures et plusieurs hydroxydes de métaux lourds, le chromate d'argent, le bleu de prusse, les ferrocyanures de cuivre et de zinc, l'iodure de plomb, le peroxyde de manganèse, l'oxyde cuivreux. L'on voit que j'ai cité ici en premier lieu des corps colorés, d'abord parce que les expériences avec ces substances sont les plus frappantes, puis parce que quelques-uns d'entre eux présentent des couleurs différentes en les observant soit à la lumière réfléxie soit à la lumière transmise.

La façon d'opérer est la suivante. Une solution chaude de la gélatine de commerce la plus pure, dans quatre fois son poids d'eau, est filtrée d'abord à la trompe sur un entonnoir de Büchner. La masse refroidie, solidifiée, est coupée ensuite en petits morceaux d'environ 2 c. m. carrés. Ceux-ci sont mis pendant quelques jours dans de l'eau froide, renouvelée de temps en temps, jusqu'à ce que tous les sels diffusables (notamment les chlorures) aient disparu. Ces blocs, contenant p. c. 20 p. 100 de gélatine, peuvent être conservés plusieurs mois en mettant quelques gouttes de chloroforme dans le flacon. Ils servent à préparer les solutions gélatineuses des sels. Dans la plupart des cas je me suis servi d'une gélatine de 10 p. 100, mélangée avec le volume égal d'une solution des sels de $^1/_{10}$ à $^1/_{20}$ normale, de sorte qu'on obtint des solutions avec 5 p. 100 de gélatine, la normalité des sels étant alors de $^1/_{20}$ à $^1/_{40}$. Quelquefois j'ai employé des solutions contenant de 10 à 15 p. 100 de gélatine. Des solutions équivalentes étaient prises ordinairement.

Voici quelques particularités observées. L'argent colloïdal dont nous devons la connaissance à Carey Lea se forme déjà, chose bien connue du reste, en abandonnant

---

[1]) J. J. Thomson chez Threlfall. Phil. Mag. 1894, 446. Voir la note suivante qui paraîtra dans le prochain numéro.

à elle-même la gélatine aqueuse contenant du nitrate d'argent; la lumière favorise beaucoup la réduction du sel par la gélatine. On l'obtient à un état très concentré en additionnant un peu de formaldéhyde; la masse de la gélatine devient noir-brun; les couches minces en sont pourtant tota'ement transparentes et parfaitement homogènes sous le microscope. Cependant les parois se couvrent lentement d'un miroir d'argent et l'argent colloïdal devient visible et „métallique"; ceci démontre que les particules d'argent dans le milieu de la gélatine ne sont pas en repos mais tendent à s'unir en particules plus grandes.

M. Lottermoser a découvert la solution aqueuse, colloïdale du mercure; on peut l'obtenir aisément dans un milieu de gélatine (de 5 à 10 p. 100) comme une masse noir-grisâtre transparente, en mélangeant en solutions gélatineuses du sublimé corrosif avec du chlorure d'étain, ou du nitrate mercureux avec de l'ammoniaque. Les minces couches de la gélatine refroidie solide, observées à la lumière transmise, présentent une couleur d'un gris violacé.

L'or colloïdal, coloré en rouge ou en violet, est obtenu de la façon suivante. On ajoute à environ 20 c. m. c. d'une gélatine de 5 p. 100, 5 c. m. c. d'une solution aqueuse de 50 mgr. de $AuCl_3 . KCl$, tout en agitant fortement. Une gélatine plus concentrée est coagulée partiellement par le chlorure d'or. Ensuite on additionne un mélange de quelques c. m. c. d'une solution d'acide oxalique et 10 à 20 c. m. c. d'une gélatine concentrée. Après quelque temps, surtout après un échauffement au bain-marie, la couleur rouge magnifique de l'or colloïdal apparaît. La masse refroidie peut être envisagée comme du „pourpre de Cassius", dans lequel l'hydroxyde d'étain a été remplacé par de la gélatine ou comme un „verre à rubin" à la gélatine. On peut se préparer des gélatines solides de différentes teintes rouges, pourpres ou bleues. Quelques-unes d'entre elles sont transparentes à la lumière transmise et à la lumière réfléxie; d'autres, plus concentrées et chauffées plus longtemps, sont

transparentes seulement á la lumière transmise et plus ou moins opaques à la lumière réfléxie. Dans le dernier cas les dimensions des particules de l'or sont pas conséquent plus grandes que dans le premier [1]).

La gélatine à l'iodure de plomb est jaune; observée à la lumière réfléxie la masse est peu transparente avec un éclat ou reflet jaune; observée à la lumière transmise la masse, en une couche qui n'est pas trop mince, est rougeâtre.

La formation de gélatines contenant d'autres corps (sulfures, hydroxydes, chromate d'argent, ferrocyanure de cuivre et de fer, peroxyde de manganèse etc.) ne présente pas de difficultés.

Il faut remarquer pourtant que pour un certain nombre de substances insolubles je n'ai pas réussi à préparer de solution colloïdale dans un milieu de gélatine. Ces substances sont celles qui se précipitent à l'état cristallin ou bien deviennent cristallines quelque temps après leur formation. L'oxalate de calcium, le phosphate double d'ammonium et de magnésium, le sulfate de barium etc. naissent dans un milieu de gélatine en cristaux microscopiques bien formés, ou en particules d'un aspect cristallin, visibles sous le microscope. En général c'est comme si la gélatine empêchait beaucoup plus facilement la formation d'un précipité visible pour les substances amorphes que pour les substances cristallines; il est bien clair cependant qu'il ne saurait être question ici d'une différence rigoureuse; tout chimiste sait, que les précipités cristallins sont souvent amorphes au moment de leur formation et que la vitesse de la transformation de l'état amorphe dans l'état cristallin peut présenter de grandes

---

[1]) M. Zsigmundy (Ann. 301, 361) a démontré définitivement que le pourpre de Cassius contient l'or à l'état métallique. J'ai vu, par le mémoire intéressant de M. Zsigmundy (Ann. 301, 49) sur les solutions aqueuses de l'or métallique, paru simultanément avec ma publication dans l'Acad. d. Sciences d'Amsterdam, que Faraday a préparé déjà de la gélatine colorée par de l'or, et qu'il a déjà émis l'opinion que la couleur du pourpre de Cassius est due à l'or métallique.

différences. La gélatine jaune à l'iodure de plomb, dont j'ai parlé déjà, donne un exemple d'une substance cristalline qui ne se sépare pas (ou bien très lentement) à l'état visible sous le microscope.

Le cas du soufre mérite encore d'être mentionné spécialement. Debus a fait connaître il y a douze ans la solution colloïdale du soufre dans l'eau pure, en faisant réagir l'hydrogène sulfuré sur le bioxyde de soufre [1]). Cette solution est assez stable, le soufre pourtant est précipité par l'addition de solutions salines. Par conséquent il n'est pas étonnant que le soufre, qui prend naissance dans un milieu contenant des sels, se précipite presque momentanément. Il en est ainsi, comme on sait, du soufre qui se forme lors de la décomposition spontanée de l'acide thiosulfurique. Tout chimiste sait pourtant qu'en additionnant de l'acide à une solution de thiosulfate la formation visible de soufre n'est pas momentanée, mais demande plusieurs secondes. M. Holleman a démontré que la décomposition de l'acide libre commence pourtant dès le premier moment, et que la vitesse de cette décomposition va en diminuant avec le temps, comme la théorie le demande [2]). Il faut par conséquent que le soufre, formé dès le début, reste quelque temps en solution, conclusion confirmée par M. Holleman d'après une expérience spéciale. Les molécules de soufre formées prennent par conséquent un certain laps de temps avant de s'unir en particules d'une grandeur telle, qu'elles deviennent visibles. Or, si l'on opère dans un milieu de gélatine, le temps après lequel le soufre devient visible peut être prolongé notablement. On peut opérer p. e. de la façon suivante: 5 c. m. c.

---

[1]) Ann. 244, 82 e. s. — M. B. Roozeboom a appelé mon attention sur ces expériences de Debus. On peut préparer une solution aqueuse de soufre assez concentrée; précipité par du chlorure de sodium le soufre peut être dissout de nouveau dans de l'eau, reprécipité, etc. La solution est assez stable.

[2]) Ce Rec. 14 (1895), 71; Z. f. phys. Ch. 17, 753. Récemment M. v. Oettingen a confirmé ces expériences. Z. f. phys. Ch. 33, 1 et 500.

d'une solution de thiosulfate et d'un acide chlorhydrique à 0,4 normal furent melangés à part avec 10 c. m. c. d'une gélatine de 20 p. 100. Ces deux liquides, qui ont une température de 25° à 30°, sont mélangés ensuite; une partie du mélange est versée dans un cristallisoir, placé d'avance dans de la glace fondante; une autre partie est refroidie par de l'eau de 10° à 15°, le reste est abandonné à lui-même. En comparant d'abord cette dernière portion avec un mélange de la même concentration fait sans gélatine, on peut observer distinctement que l'apparition d'un trouble commence beaucoup plus tard dans le mélange contenant de la gélatine non encore solidifiée, que dans le mélange avec de l'eau pure, et qu'il augmente plus lentement, nonobstant la température un peu plus élevée du premier. D'autre part la première portion, solidifiée aussi vite que possible, reste tout à fait limpide comme du verre pendant environ un quart d'heure, puis elle commence très lentement à devenir trouble. Il résulte également de ces expériences, que la gélatine empêche l'agglomération des molécules du soufre en particules visibles, et que dans un milieu de gélatine solidifiée les particules de corps étrangers sont en mouvement et peuvent s'unir.

Les expériences de diffusion qu'on peut faire avec les gélatines colorées présentent encore quelque intérêt; on peut transformer ainsi les uns dans les autres. Si p. e. on entoure une gélatine, ne contenant que du chlorure de sodium, d'une gélatine rouge-brique au chromate d'argent, on voit le chlorure de la première diffuser dans la seconde; le chromate d'argent colloïdal est, comme l'on sait, non diffusible ou très peu, tandis que (d'après les expériences de Graham, de Vries etc.) les sels dissociés en ions se diffusent tout aussi promptement dans la gélatine que dans l'eau. L'on voit se transformer alors le chromate rouge en chlorure

d'argent non-coloré, qui reste colloïdal et transparent et s'étend sous forme d'anneau. Ces expériences, qu'on peut varier aisément, se prêtent très bien à des démonstrations de cours [1]).

Les phénomènes qu'on peut observer avec les gélatines, contenant du chlorure ou du bromure d'argent, sont connus depuis longtemps par l'emploi qu'on en fait dans la photographie. C'est HARDWICH [2]) qui en 1860 déjà a observé que la gélatine empêche d'un façon notable la précipitation de ces deux corps. Ces sels „restent dissous dans la masse" [3]). Un second phénomène, qui est d'une importance fondamentale pour la photographie, est celui qu'on nomme maturation („reifen" en allemand) de la gélatine. Car fraîchement préparée la gélatine au bromure d'argent limpide n'est pas [ou presque pas] sensible à la lumière; chauffée quelque temps elle devient de plus en plus sensible; or ce changement est accompagné d'une perte de plus en plus marquante de la transparence. D'abord limpide, d'un éclat bleu-violet, la masse refroidie et solidifiée, abandonnée à elle-même à la température ordinaire, finit après plusieurs jours ou semaines par prendre l'aspect de la porcelaine, sans cependant donner lieu à la formation de particules visibles sous le microscope. Cette transformation est notablement accélérée par une élévation de la température, la masse demeurant liquide; c'est du reste la façon d'opérer lors de

---

[1]) Après que j'eus fait ces observations, j'ai pris connaissance d'une brochure de M. LIESEGANG, parue dans ce temps-là (Chemische Reactionen in Gallerten, Düsseldorf 1898), dont le sujet se rattache aux expériences de M. PRINGSHEIM de 1895. M. L. a mis des gouttes d'une solution de nitrate d'argent sur une gélatine solidifiée, contenant du chlorure de sodium ou du bichromate d'ammoniaque; des anneaux de chlorure et de chromate d'argent prennent naissance.

[2]) Cité par EDER, Ausf. Handb. d. Photographie 1890, III p. 32.

[3]) EDER, p. 32.

la fabrication des plaques photographiques. On explique ce phénomène de la maturation de deux façons différentes. M. Eder, en s'appuyant sur les recherches classiques de Stas sur les combinaisons halogénées de l'argent [1]), est d'opinion qu'il s'agit ici en premier lieu de modifications différentes de l'argent halogéné, plus ou moins sensibles à la lumière; d'autres comme M. Luther [2]) sont d'opinion qu'on a affaire ici à une transformation chimique égale à celle qu'engendre la lumière; la gélatine, corps organique, réagit comme réducteur, et fait naître du sub-bromure d'argent [le brome se combinant à la gélatine]. La présence de ce sub-bromure faciliterait l'action de la lumière, et cela d'autant plus que la quantité (jusqu'à une certaine limite) en est plus notable.

Stas a décrit cinq à six modifications du bromure d'argent, différant entre elles par la couleur (jaune ou blanche), l'aspect (floconneux, granuleux ou en poudre) et quelquefois par la solubilité dans l'eau; quelques-unes d'entre elles se transforment l'une dans l'autre. Si l'on prend connaissance du travail de Stas, l'impression n'est pas qu'il s'agisse ici de modifications bien définies, qui (dans le sens de la théorie de Gibbs) représentent des phases différentes, mais plutôt qu'on a à faire ici à des transformations continues de matière dans un état de division différente [3]).

Cependant, quoiqu'il en soit, il ne me paraît pas nécessaire d'avoir recours à l'existence (réelle ou non) de plusieurs „modifications" du bromure d'argent pour expliquer le phéno-

---

[1]) Eder. l. c. p. 37 e. s.

[2]) R. Luther. Die chemischen Vorgänge in der Photographie, Halle 1899, p. 57 e. s.

[3]) L'on sait qu'une substance est un peu plus soluble quand elle est à l'état de division extrême que quand ses particules sont plus grandes. Une extension du travail de Stas au moyen des méthodes modernes pourrait éclaircir la question des modifications du $AgCl$, $AgBr$ et AgI. Sur la solubilité du $AgCl$, $AgBr$, AgI voir Holleman, Z. phys. Ch. 12, 125 et Kohlrausch et Rose, ibid. 12, 234.

mène de la maturation. Quand on observe ce phénomène, soit à la gélatine fondue, donc à une température élevée, soit à la gélatine solidifiée et à la température ordinaire, il peut être envisagé tout aussi bien comme une agglomération progressive de particules invisibles, donc excessivement petites [au début, immédiatement après le mélange les molécules libres du bromure], en particules de plus en plus grandes qui peu à peu se trahissent par un trouble de plus en plus notable, et qui finissent par être visibles et mesurables, d'abord sous le microscope, puis à l'oeil nu [1]). De plus ce phénomène de la maturation, en tant qu'il se trahit par une opacité progressive, peut être retrouvé, quoique d'une façon moins claire, chez d'autres substances insolubles, formées dans un milieu de gélatine, p. e. chez le chromate d'argent, l'or métallique et surtout chez le soufre. Les phénomènes observés chez ce dernier corps sont le plus comparables à ceux qu'on rencontre chez l'iodure, le bromure et le chlorure d'argent [2]). Il faudrait alors accepter aussi l'existence de plusieurs „modifications" pour ces corps.

On fera pourtant la remarque, que pour le chlorure et le bromure d'argent le changement essentiel qui s'achève

---

[1]) M. Eder (l. c. p. 40) a mesuré les particules visibles sous le microscope et a trouvé 0.8 à 3 μ.

[2]) Il est à bien connu que le AgCl, le AgBr et le AgI, formés dans un milieu de gélatine, ne se comportent pas du tout identiquement. Si l'on fait quelques expériences comparatives avec des solutions équivalentes, on peut observer distinctement que la gélatine au chlorure d'argent est laiteux et non transparent dès le moment où l'on a mélangé les deux solutions, tandis que les gélatines au bromure et à l'iodure d'argent restent limpides. En les chauffant maintenant au bain-marie, il est clair que la gélatine à l'iodure d'argent se trouble beaucoup plus lentement que le bromure. L'association des molécules en particules visibles marche p. c. d'autant plus lentement, que les poids moléculaires sont plus grands. Cette différence existe également à la température ordinaire pour les trois gélatines, solidifiées aussitôt après la mixtion; la „maturation" avance le plus rapidement pour le AgCl, et le plus lentement pour le AgI.

pendant la maturation est l'augmentation progressive de la sensibilité par rapport à la lumière. Ce phénomène cependant est parallèle avec la diminution de la transparence; plus la gélatine devient opaque, plus elle devient sensible à la lumière [1]). Pour que la lumière puisse exercer une transformation chimique, il faut qu'elle soit retenue et absorbée par les substances transformables; il n'est donc point étonnant, au contraire il est même nécessaire, que la gélatine au bromure d'argent transparente, à éclat bleu [qui d'après l'expérience de M. Cohen contient bien réellement cette ubstance], ne soit pas ou presque pas sensible; les particules sont tout au plus d'un ordre de grandeur 50 à 100 fois plus petite que la longueur d'onde de la lumière [2]).

Il me paraît qu'on puisse citer deux phénomènes qui sont en contradiction avec l'opinion, émise par M. Luther, que le processus de la maturation est dû principalement [3]) à une réduction partielle du bromure d'argent en sub-bromure par la matière organique de la gélatine. Le premier est le fait, que les gélatines au bromure d'argent mûrissent d'autant plus lentement que la concentration de la gélatine est plus grande. S'il s'agissait ici d'un phénomène chimique, il faudrait au contraire que la maturation marchât plus vite. Au contraire la conception, d'après laquelle la maturation est un phénomène physique ou mécanique, est en accord complet avec le fait cité. Car, plus la gélatine est concentrée, plus elle empêchera les molécules du bromure d'argent de s'unir en particules de plus en plus grandes.

Le second phénomène que j'ai en vue me semble être la façon dont se comporte le bromure d'argent, formé dans un milieu colloïdal inorganique. J'ai fait quelques observations avec ce bromure, préparé avec de la silice colloïdale,

---

[1]) M. Eder fait remarquer aussi que les particules les plus grandes sont le plus sensibles à la lumière, l. c. p. 40—41.

[2]) Voir la note qui paraîtra dans le prochain numéro.

[3]) M. L. admet également une influence de la diminution de la transparence; il ne la considère pourtant que comme secondaire.

en opérant de la façon suivante. On prend deux ballons, chacun avec 10 c. m. c. d'une solution de silicate de soude d'un poids spécifique de 1,09, on y ajoute une quantité d'un acide nitrique [p. sp. environ 1.08] telle, que le silicate soit presque totalement décomposé [à peu près 5 c. m. c. dans mes expériences], puis on verse aussi vite que possible dans les deux flacons à part 5 c. m. c. de $AgAzO_3$ et de KBr à $^1/_{10}$ n.; enfin le contenu des deux flacons est melangé Il se forme un liquide blanc laiteux et peu transparent, qui en une ou deux minutes se prend en gelée.

D'abord il est frappant que si l'on compare la gélatine aqueuse (de 5 à 10 p. 100) au hydrogel de silice [tout en opérant avec des solutions salines de la même concentration], la formation du AgBr est imperceptible dans le premier cas, la gélatine solidifiée restant transparente, tandis que la gelée à la silice est totalement opaque comme de la porcelaine. Le AgBr ne s'est pourtant pas précipité en particules visibles. De cette différence il resulte que la gélatine empêche d'une façon beaucoup plus notable la conglomération des molécules du bromure d'argent en particules plus grandes et visibles que la silice.

Or l'on peut constater ensuite que le AgBr à la silice est de beaucoup plus sensible à la lumière qu'un AgBr à la gélatine, même quand, après un échauffement au bain-marie pendant quelques heures à l'abri de la lumière, la dernière a été rendue opaque. Il me semble que cette différence ne soit pas en accord avec la conception d'après laquelle la maturation de la gélatine au bromure d'argent serait en premier lieu un phénomène chimique, car la formation de sub-bromure par l'influence du milieu colloïdal est exclue dans le cas de la silice. On est porté plutôt à envisager cette différence comme étant causée par la grandeur différente des particules du bromure d'argent, celles qui sont formées dans la silice étant plus grandes que celles qui sont présentes dans la gélatine, et absorbant p. c. la lumière à un degré plus notable.

De ces expériences il résulte également que des colloïdes (des gels) différents ne se comportent pas d'une façon identique par rapport aux substances qu'on fait naître dans leur sein. Cette différence dépendra sans doute d'une différence de structure physique, bien perceptible du reste pour le gel de la silice, comparé à celui de la gélatine. Car le premier est, comme on sait, moins élastique et plus friable que le dernier, et perd son eau plus facilement [p. e. par pression]; aussi la gélatine est elle un gel réversible.

Il est à remarquer que l'agar-agar, qui se distingue de la gélatine par un pouvoir plus développé à former un gel, donne comme la silice un gel au bromure d'argent moins transparent que la gélatine, les deux colloïdes étant appliqués tous les deux, lors d'une expérience comparative, dans une concentration de 1 p. 100.

L'on voit par conséquent, qu'il existe des différences entre plusieurs colloïdes (gels) en ce qui concerne la propriété d'empêcher la précipitation visible d'une même substance [ou bien la propriété de retenir cette substance en pseudo-solution ou solution colloïdale]. En second lieu il est clair que dans un même colloïde [comme p. e. la gélatine] des corps insolubles différents ne se comportent pas de la même manière.

Amsterdam, Juin 1900.

Laborat. de chim. organ. de l'Univ.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Quelques remarques sur la grandeur des particules, présentes dans les solutions colloïdales ou pseudo-solutions,

PAR *M.* C. A. LOBRY DE BRUYN.

Dans les dernières années nos connaissances sur les solutions colloïdales et sur les colloïdes ont considérablement augmenté. Je n'ai qu'à rappeler les travaux sur les pseudo-solutions de plusieurs métaux: l'or, l'argent, le mercure, le platine, le bismuth, le cadmium, le cuivre, et les publications détaillées de M. VAN BEMMELEN sur plusieurs colloïdes et leurs propriétés.

Dans le dernier N°. du Z. f. phys. Chemie se trouve une réponse de M. ZSIGMUNDY [1]) au contenu d'un mémoire de M.M. STOECKL et VANINO [2]), qui a trait à la question, s'il faut considérer les solutions colloïdales comme des „suspensions" ou bien comme des „solutions véritables"? M. ZSIGMUNDY, à qui nous devons des recherches intéressantes sur

[1]) Z. f. ph. Ch **33**, 63.

[2]) Ibid. **30**, 98; **34**, 378. — BRUNI et PAPPADA. Acad. Lincei 1900. 354.

l'or colloïdal et sur le pourpre de CASSIUS [1]), maintient l'opinion qu'on a affaire ici à des „solutions véritables", „parfaitement homogènes", ne contenant pas de „corps solides". Les deux autres savants au contraire (et également M. BREDIG [2])) regardent les solutions colloïdales, notamment celle de l'or, comme des suspensions.

Cette discussion me rappelle quelques évaluations assez simples [3]) qu'on peut faire sur la grandeur approximative des particules présentes dans des solutions colloïdales. Comme on peut estimer cette grandeur par deux voies différentes, l'une physique, l'autre chimique, et comme ces deux voies conduisent à peu près à un même résultat, celui-ci me paraît présenter quelque importance. Il s'en suit, à ce qu'il me semble, que la question qui occupe les sus-dits savants n'est pour ainsi dire pas une question réelle, ou bien qu'on n'est pas à même de donner le critère qui puisse nous permettre de décider, quand un liquide contenant une autre substance est une „solution véritable" et quand elle ne l'est pas. Au contraire, il me semble de beaucoup plus probable qu'il s'agit ici d'une transition continue des solutions véritables en suspensions visibles, comme l'ont admis aussi M.M. PICTON et LINDER [4]).

Des considérations appartenant au domaine de l'optique ont conduit à admettre, que les minimes particules qui ont la propriété de polariser la lumière réfléxie et de faire apparaître des couleurs bleu-violet sont cinquante à cent fois plus petites que celles de la longueur d'onde de la

---

[1]) Ann. d. Ch. **301**, 29, 361.

[2]) Z. f. ang. Ch. 1898. 954. BREDIG et COEHN, Z. ph. Ch. **32**, 129.

[3]) Communiquées dans la séance de Novembre 1898 de la section physique de la société pour l'avancement des sciences physiques et médicales d'Amsterdam, lors d'une conférence sur le contenu du mémoire précédent et sur les solutions colloïdales. Dans cette note j'ai pu faire emploi des résultats de quelques mémoires, parus après 1898.

[4]) J. Ch. Soc. (1892) p. 137, 148. — W. SPRING, ce Rec. **18**, 235.

lumière [1]). Or plusieurs solutions colloïdales jouissent de la propriété de transformer la lumière ordinaire en lumière polarisée, quand elle est réfléxie latéralement, et la différence de teinte ou de couleur que présentent quelques-unes d'entre elles est attribuée à une différence de grandeur des particules présentes dans le liquide. Or, si l'on admet comme valeur moyenne pour la longueur d'onde de la lumière 0.5 μ, on trouve pour le diamètre de ces particules des nombres de 5 à 10 $\mu\mu$ [2]).

D'un autre côté on est à même d'estimer le diamètre des molécules de quelques substances, qui engendrent des solutions colloïdales, en prenant comme point de départ le poids moléculaire fixé par voie purement chimique.

Il est vrai que ces poids moléculaires de quelques substances, qui donnent des pseudo-solutions, ont été déterminés déjà, il y a plusieurs années, en appliquant les méthodes physiques nouvelles; en premier lieu en déterminant les abaissements du point de congélation des solutions aqueuses. Et comme résultat de ces expériences (de Pfeffer, Sabanejew, Paterno, Brown et Morris etc.) on a donné des nombres souvent très-grands; comme pour l'amidon $\pm$ 25000, pour l'albumen 13000 à 14000, pour la gélatine 5000, pour la gomme 3000 à 4000, pour l'inuline 2200, etc.. Mais on a envisagé ces nombres comme un peu incertains, vu l'influence excessivement petite qu'exercent les substances nommées sur le point de congélation, et l'influence notable qui par conséquent est exercée par des impuretés minimes [3]).

---

[1]) Mon collègue M. P. Zeeman m'a cité les publications de Lord Rayleigh, Phil. Mag. de 1871, 1881 et 1899 et de J. J. Thomson chez Threlfall, Phil. Mag. N°. 234 (1894) 446; voir aussi Stöckl et Vanino l. c. Ceux-ci acceptent (p. 108) des diamètres plus petits encore que $^1/_{100}$ λ.

[2]) Pour la longueur d'onde de la lumière violette ces nombres deviennent encore plus petits.

[3]) Les nombres cités sont par conséquent des minima, tout en admettant que la méthode de Raoult soit applicable dans ces cas.

Il était par conséquent de haute importance de fixer (ou du moins de rendre probable) le poids moléculaire de quelques substances colloïdales par voie purement chimique. Pour les substances albuminoïdes qui contiennent du soufre l'on avait, tout en admettant que la molécule contient deux atomes de soufre on tout au moins en contient un, donné déjà des poids moléculaires de 5000 à 10000. Mais un résultat plus décisif est dû à M.M. Brown et Millar [1]) qui, dans une publication très importante sur l'amidon, sur la dextrine et sur l'hydrolyse successive de ces corps, ont déduit comme conclusion de leur travaux, que le poids moléculaire de l'amidon soluble [préparé d'après la méthode de M. Lintner] est tout au moins ± 32500 et celui de la dextrine ± 6500. Et enfin tout récemment M.M. Rodewald et Kattein [2]), par une étude sur l'amidon iodé, ont déduit un poids moléculaire de 32700, nombre égal à celui de M.M. Brown et Millar. Il est à remarquer toutefois, que ces deux nombres sont assez voisins de celui (25000) qui a été trouvé par voie cryoscopique [3]).

Or, d'après les calculs de M. Van der Waals, le diamètre des molécules des gaz est d'environ 0,1 $\mu\mu$ à 0,3 $\mu\mu$; récemment M. G. Jäger a donné pour la molécule du chlore le nombre 0,66 $\mu\mu$ [4]). Prenons comme point de départ les molécules de la vapeur d'eau, de l'oxygène, de l'acide carbonique, du chlore avec des poids moléculaires respectivement de 18, 32, 44, 71; on voit que la molécule de l'amidon soluble pèse en moyenne mille fois plus lourd que les molécules des corps nommés. Si l'on accepte maintenant [ce qui à coup sur n'est pas juste, mais ce qui est permis lors d'estimations approximatives de ce genre] que les

---

[1]) J. Chem. Soc. **75**, 331.

[2]) Z. ph. Ch. **33**, 579.

[3]) Brown et Morris avaient donné 20000 à 30000. J. Ch. Soc. **55**, (1889), 465.

[4]) Wien. Akad. Ber. Févr. 1899, 108; Z. ph. Ch. **32**, 177.

volumes spécifiques de ces molécules soient égaux, on peut tirer la conclusion que le diamètre de la molécule de l'amidon dissout est $\sqrt[3]{1000} = 10$ fois plus grand que celui des molécules en question, donc d'environ $5 \mu\mu$. Or cette valeur est pour ainsi dire égale à celle qu'on peut déduire par voie optique pour le diamètre des particules qui, en solutions colloïdales, polarisent la lumière réfléxie, et l'on parvient p. c. par deux voies différentes à des valeurs qui sont d'un même ordre de grandeur.

L'on voit donc aisément quelle est la difficulté qui se présente, quand on croit pouvoir séparer, comme le fait M. Zsigmundy pour l'or, les solutions véritables des solutions colloïdales. Il est bien évident, qu'il s'agit ici d'un phénomène de continuité, où l'on passe successivement des solutions dites véritables par les solutions plus ou moins colloïdales jusqu'aux suspensions visibles. Si, pour des raisons didactiques ou pour fixer les idées, ou veut faire une distinction, on pourrait considérer comme des solutions véritables celles dont les poids moléculaires du dissolvant et du corps dissout sont d'un même ordre de grandeur (p. e. celui du dernier jusqu'à 25 fois plus grand que celui du premier), tandis que les pseudo-solutions seraient celles où ces poids moléculaires sont d'un ordre de grandeur différent (p. e. celui du corps „dissout" 100 à 1000 fois plus grand que celui du dissolvant).

Il est à remarquer pourtant, qu'il serait de beaucoup plus à propos de séparer les solutions des électrolytes de celles des non-électrolytes, que de distinguer entre les solutions „véritables" et les pseudo-solutions. Car il existe une différence de constitution beaucoup plus notable entre une solution, p. e. de chlorure de sodium d'une part et de saccharose d'autre part, qu'entre la dernière et les solutions p. e. de tannine, d'inuline, des dextrines, de gomme, des albuminoïdes, d'amidon soluble (avec des poids mol. qui vont d'env. 350 à 35000), des métaux, de soufre, des sulfures d'arsénic de M.M. Picton et Linder, etc..

L'on voit que la question qui a occupé M. Zsigmundy et M.M. Stoeckl et Vanino peut être formulée aussi d'une autre façon. Il s'agit dans le cas qui nous occupe ici (système d'un solide et d'un liquide) de la définition physique de la notion de phase dans le sens de la théorie des phases de M. Willard Gibbs, ou bien de la définition des notions d'homogénéité et d'hétérogénéité. La question est donc celle-ci: si l'on a un complex de molécules (le dissolvant) entre lesquelles les molécules ou particules d'un autre corps (le corps dissout) sont présentes, de quelle grandeur faut-il que soient les dernières afin qu'on puisse parler d'hétérogénéité, donc de l'existence de deux phases au lieu d'une seule? Est-ce que l'existence d'une tension de solution (Lösungstension) et d'un équilibre entre le phase solide en excès et le phase liquide, ou bien celle d'une certaine pression osmotique encore mesurable pourrait servir de critère? Il faut considérer alors la solution de l'amidon soluble, par la concordance assez satisfaisante entre les valeurs du poids moléculaire trouvées par voie chimique et par la méthode cryoscopique, comme possédant encore une certaine pression osmotique; cette solution doit donc être envisagée comme représentant une seule phase et comme solution véritable. Ou bien faut-il accepter l'apparition d'actions superficielles comme fixant ce critère? Ou faut-il le chercher, comme le fait M. W. Spring dans son travail intéressant sur la diffusion de la lumière par les solutions [1]), dans la présence ou l'absence du vide optique, si l'on fait passer un faisceau de lumière électrique intense par ces solutions?

---

[1]) Ce Rec. 18, 231.

On a tout droit d'admettre, comme nous venons de le voir, que dans la solution aqueuse de l'amidon soluble, avec lequel M. Brown et ses collaborateurs ont opéré, les molécules de l'amidon sont présentes telles quelles et non, comme p. e. dans les solutions colloïdales des métaux, du sulfure d'arsénic [1]) etc., des aggrégations d'un grand nombre de molécules ou d'atomes. Or, vu le fait que la présence de ces particules est la cause de la réflexion interne latérale d'un faisceau de lumière intense qui passe par la solution, ne peut-on pas prétendre que, dans le cas de l'amidon on a rendu perceptible les molécules elles-mêmes, de véritables géants il est vrai dans le monde de ces petits êtres?

Pour les solutions de substances d'un poids moléculaire beaucoup plus petit, nous savons par les recherches intéressantes de M. Spring, que le phénomène de la diffusion latérale d'un cône de lumière intense ne se présente pas, et que par conséquent les molécules (on les ions) de ces corps ne trahissent pas leur présence par cette méthode de recherche [2]).

La question se pose pour quelles valeurs du poids moléculaire les molécules dissoutes deviennent perceptibles, en appliquant la méthode optique de Tyndall sur un grand nombre d'autres corps, notamment des corps organiques. M. Spring accepte l'existence, nettement distinguée, de deux classes de solutions, celles qui sont optiquement vides (solutions véritables) et celles qui ne le sont pas (solutions colloïdales). Il me paraît pourtant, qu'il ne soit pas encore prouvé qu'il n'existe pas un certain nombre de cas qu'on doive considérer comme des cas intermédiaires [3]), et qu'il

---

[1]) Picton et Linder, J. Ch. Soc.

[2]) Résultat contraire à celui qu'ont cru déduire de leurs observations M.M. Picton, Linder. W. Spring, ce Rec. 18, 235.

[3]) Des cas de solutions par conséquent „dont le caractère colloïdal", pour employer les paroles de M. Spring (l. c. p. 240), „fait" bien „de doute".

n'existe par conséquent [comme l'ont admis déjà M.M. PICTON et LINDER, pour des raisons il est vrai qui, M. SPRING l'a remarqué, ne sont pas concluantes] aucune démarcation rigoureuse entre les solutions colloïdales et les solutions dites véritables [1]).

---

[1]) Des expériences de ce genre ont été commencées depuis quelque temps. (*Note pendant la correction*).

Amsterdam, Juillet 1900.

L'action de l'acide pyruvique sur son sel d'ammonium [1]),

PAR *M.* A. W. K. DE JONG.

Il n'est pas étonnant que l'acide pyruvique, parce qu'il possède, comme acide α-cétonique, le groupe $-C\overset{O}{<}$, caractéristique pour les aldéhydes et les acétones, ait des propriétés plus ou moins analogues à celles de ces composés. M.M. BÖTTINGER [2]), DOEBNER [3]), MULDER [4]) et dans un article récent M. WOLFF [5]) ont donné des explications sur la formation de quelques produits de condensation, obtenus de l'acide pyruvique. L'idée principale de toutes ces déductions, c'est que l'acide pyruvique se transforme sous l'action des acides et des alcalis d'une manière qui ne diffère pas, au fond, de celle des aldéhydes et des acétones de la série grasse. La présence de quelques groupes carboxyle donne cependant aux produits de condensation de cet acide un caractère particulier, qui se manifeste par une séparation plus ou moins facile de bioxyde de carbone ou d'autres groupes d'atomes. Cette facilité de donner du bioxyde de

---

[1]) Thèse pour obtenir le grade de Docteur en chimie à l'Université d'Utrecht (1900).

[2]) Ann. **172**, p. 239 et Ann. **208**, p. 122.

[3]) Ber. XXIII, p. 2377.

[4]) Ce Rec. T. XII, p. 81; T. XIII, p. 393; T. XIV, p. 297.

[5]) Ann. **305**, p. 156.

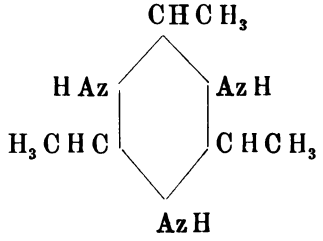
carbone, de l'hydrogène, de l'acide oxalique, etc. est la cause, que l'on obtient presque toujours le produit final et qu'il est donc, par conséquent, difficile d'isoler les produits intermédiaires.

Il est nécessaire, à cause de l'analogie entre l'acide pyruvique, les aldéhydes et les acétones de la série grasse, que nous commencions par exposer en premier lieu l'action de l'ammoniaque sur ces composés, pour que nous puissions appliquer à notre sujet les principes obtenus. Nous nous servirons d'exemples. Ainsi choisissons, pour une aldéhyde, l'aldéhyde acétique. L'ammoniaque s'unit à l'aldéhyde et l'aldéhydate d'ammoniaque se forme. L'action d'une molécule d'ammoniaque sur une molécule d'aldéhyde nous donne l'hydroxéthylidène-amine:

$$CH_3\begin{cases}=O\\H\end{cases} + AzH_3 = CH_3C\begin{cases}OH\\AzH_2\\H\end{cases}$$

Ce corps n'a pas été isolé jusqu'ici.

Cette formule a cependant été donnée autrefois à l'aldéhydate d'ammoniaque, mais M. Delépine [1]) a reconnu en étudiant ce corps au point de vue thermochimique, que cette formule ne répondait pas aux propriétés, et que l'on devait considérer l'aldéhydate d'ammoniaque comme l'hydrate de l'éthylidène-imine, qui doit elle même être représentée par une formule annulaire à six chaînons



[1]) Compt. Rend. T. CXXV, p. 951 et T. CXXVIII, p. 105.

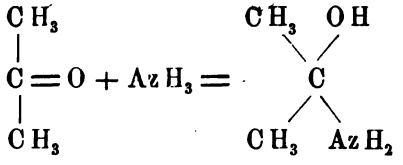
On voit que l'on peut donner une explication de la formule de l'éthylidène-imine en supposant qu'en premier lieu l'hydroxéthylidène-amine se forme par l'action de l'ammoniaque sur l'aldéhyde, et que trois molécules de ce composé s'unissent, avec séparation de trois molécules d'eau entre l'hydroxyle d'une molécule et le groupe AzH_2 d'une molécule suivante.

Prenons maintenant comme exemple pour les acétones de la série grasse l'acétone proprement dite.

On peut donner deux dérivations différentes pour la formation des produits de condensation, obtenus par l'action de l'ammoniaque sur l'acétone.

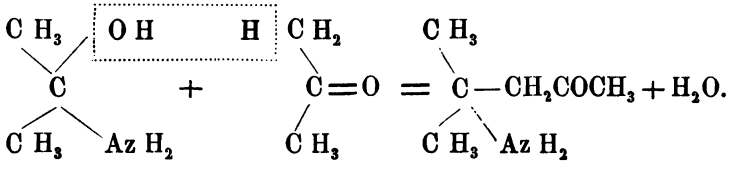
A. Supposons, que l'ammoniaque donne en premier lieu avec l'acétone un produit d'addition, formé de l'acétone, comme l'hydroxéthylidène-amine de l'aldéhyde.

Ainsi:



Ce corps, l'hydroxpropylidène-amine, n'a pas été isolé jusqu'ici. L'action d'une molécule suivante d'acétone sur ce composé peut se faire de deux manières différentes.

I.

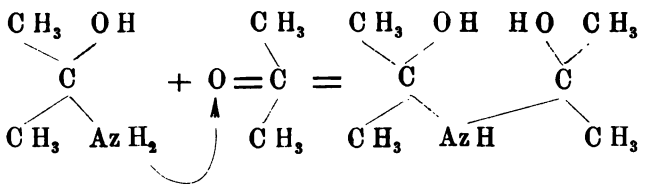


On obtient ainsi la formule de la diacétonamine, isolée par Heintz [1]).

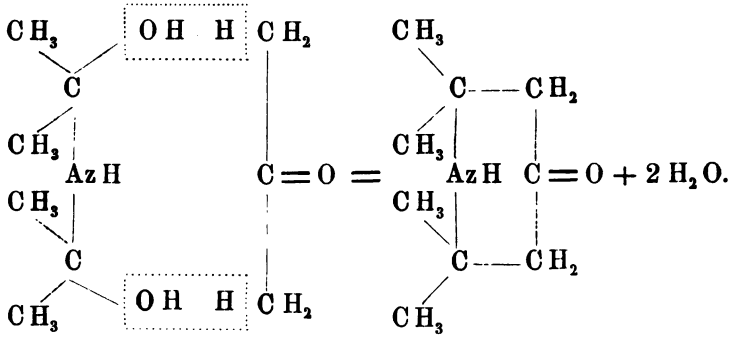
---

[1]) Ann. 174, p 133.

II.



Un corps qui possède cette formule n'a pas été isolé jusqu'ici. Il paraît, que la présence de ces deux groupes d'hydroxyle lui donne une grande facilité pour continuer la condensation avec une molécule suivante d'acétone.



C'est la formule de la triacétonamine, isolée de même par Heintz.

Nous voyons de ce qui précède, que nous pouvons donner une explication complète de la formation de la diacéton- et de la triacétonamine en supposant, que l'ammoniaque donne en premier lieu avec l'acétone un produit d'addition, l'hydroxpropylidène-amine, corps hypothétique.

B. La dérivation suivante nous donne cependant le même résultat. Nous supposons à présent que l'action de l'ammoniaque soit analogue à celle de l'acide chlorhydrique et des alcalis. On a obtenu par l'action de cet acide sur l'aldéhyde acétique l'aldol de Würtz et l'aldéhyde crotonique, et par cette action sur l'acétone l'oxyde de mésityle. Mais à cause de l'analogie entre l'acétone et l'aldéhyde, il est probable qu'il se forme, par cette action sur l'acétone, en premier lieu, un corps analogue à l'aldol.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C{=}O \\ | \\ CH_3 \end{array} + HCH_2COCH_3 = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ HOC{-}CH_2COCH_3. \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Ce corps, l'alcool diacétonique, n'a pas été trouvé, ni par l'action de l'acide chlorhydrique, ni par celle de l'ammoniaque sur l'acétone. Heintz [1]) l'a obtenu par l'action de l'acide azoteux sur la diacétonamine et par l'action de l'hydrate de potasse sur l'acétone.

Par séparation d'une molécule d'eau naît l'oxyde de mésityle (formé de l'acétone comme l'aldéhyde crotonique de l'aldéhyde).

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ HOC{-}CH_2COCH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C{=}CHCOCH_3 + H_2O. \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Heintz a constaté en effet, que l alcool diacétonique a la propriété de séparer une molécule d'eau, en donnant naissance à l'oxyde de mésityle. On obtient justement ce dernier corps par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acétone. Ainsi l'alcool diacétonique peut être regardé comme le produit intermédiaire de l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acétone.

Comme nous avons supposé que l'action de l'ammoniaque serait analogue à celle de l'acide chlorhydrique, il est évident qu'il faille supposer, que par cette action de l'ammoniaque sur l'acétone l'alcool diacétonique soit formé en premier lieu et ensuite l'oxyde de mésityle. On obtient par l'addition d'une molécule d'ammoniaque à ce dernier corps la diacétonamine:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C{=}CHCOCH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array} + AzH_3 = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C{-}CH_2COCH_3. \\ \diagup\ \diagdown \\ CH_3\ \ AzH_2 \end{array}$$

---

[1]) Ann 178, p. 342.

L'oxyde de mésityle donne en effet par addition de l'ammoniaque la diacétonamine.

Il est évident, que nous pouvons expliquer d'une manière analogue la formation de la triacétonamine, en supposant qu'il se forme en premier lieu de l'alcool diacétonique et ensuite un produit aldolique de trois molécules d'acétone. On obtient de ce corps, par une séparation de deux molécules d'eau, la phorone, qui se convertit par l'addition d'une molécule d'ammoniaque en triacétonamine.

Il n'est pas possible de conclure à présent, laquelle de ces deux dérivations tout à fait différentes est juste.

L'action de l'ammoniaque sur l'acide pyruvique.

On a obtenu par l'action de l'ammoniaque sur l'acide pyruvique deux composés, l'acide imidopyruvique et l'acide uvitonique. L'addition de l'ammoniaque alcoolique à une solution alcoolique d'acide pyruvique nous donne, selon M. Böttinger [1]), un mélange du sel d'ammonium et de l'amide de l'acide imidopyruvique. L'examen a été très incomplet (p. e. l'azote n'a pas été déterminé). La décomposition de ce mélange en solution aqueuse nous donne selon ce même auteur le sel d'ammonium de l'acide uvitonique. La suite des réactions, par laquelle l'acide uvitonique est dérivé de l'acide pyruvique, n'est pas connue jusqu'ici. [2])

L'action de l'acide pyruvique sur son sel d'ammonium.

En voulant me procurer le pyruvate d'ammonium par neutralisation d'une solution concentrée de l'acide pyruvique avec du carbonate d'ammonium solide, ajouté peu à peu,

---

[1]) Ann. 188, p. 329 et Ann. 208, p. 135.

[2]) Je publierai sous peu les résultats de quelques expériences de l'action de l'ammoniaque sur l'acide pyruvique

il se formait tout autre chose que le pyruvate d'ammonium. Le corps obtenu est un sel d'ammonium, et l'on se procure facilement l'acide libre (voir la partie expérimentale) par la neutralisation d'une quantité pesée d'acide pyruvique avec du carbonate d'ammonium, et en ajoutant à cette solution une même quantité d'acide pyruvique. Cette formation de l'acide libre peut faire croire que le pyruvate d'ammonium, produit par la neutralisation, se change en sel d'ammonium de notre composé, et que l'addition de l'acide pyruvique ne met en liberté que l'acide. Ainsi cette dernière quantité d'acide pyruvique ne ferait pas partie de la réaction. L'augmentation de la température après addition de la seconde quantité d'acide pyruvique nous donne cependant déjà une idée du contraire. On a pu constater aussi, que le pyruvate d'ammonium ne donne pas le sel d'ammonium du produit.

Il résulte de ce qui précède, que l'acide libre se forme par l'action d'une molécule d'ammoniaque sur deux molécules d'acide pyruvique. Parce que la formule empirique de l'acide est $C_5H_9AzO_3$, l'on a l'équation suivante:

$$2\,C_3H_4O_3 + AzH_3 = C_5H_9AzO_3 + H_2O + CO_2$$

(le bioxyde de carbone du carbonate d'ammonium ne faisant pas partie de la réaction, il n'est pas admis dans l'équation). L'équation dit que pour chaque molécule d'ammoniaque une molécule de bioxyde de carbone est mise en liberté, ce qui s'accorde avec l'expérience. La supposition à présent, que les produits de condensation de l'acide pyruvique soient formés, au fond, d'une manière analogue à ceux des aldéhydes et des acétones de la série grasse, nous donne déjà un moyen pour diminuer le nombre des formules de structure (une vingtaine) jusqu'à deux. Il va sans dire, que nous pouvons appliquer deux dérivations, analogues à celles qui sont employées pour la déduction des produits de condensation obtenus par l'action de l'ammoniaque sur l'acétone, pour arriver à une formule de structure pour notre corps.

A. Supposons que l'ammoniaque donne en premier lieu un produit d'addition, formé de l'acide pyruvique, comme l'hydroxéthylidène-amine de l'aldéhyde:

$$CH_3COCOOH + AzH_3 = CH_3\overset{OH}{\underset{AzH_2}{C}}-COOH.$$

On peut donner à ce corps hypothétique le nom d'acide α-amino-oxy-propionique. Mais on obtient par la neutralisation de l'acide pyruvique avec le carbonate d'ammonium le pyruvate d'ammonium, dont la formule de structure est

$$CH_3COCOOAzH_4.$$

Notre supposition, que l'action de l'ammoniaque sur l'acide pyruvique est au fond analogue à celle de cette base sur l'acétone, ne peut s'accorder avec le fait indiqué ci-dessus que par une supposition nouvelle. Il faut que le pyruvate d'ammonium soit tautomérique avec l'acide α-amino-oxy-propionique. On a par conséquent en solution un mélange de ces deux composés en quantités dépendant de la température, comme on l'a constaté par rapport à l'éther de l'acide acétyl-acétique (mélange des deux corps $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ et $CH_3C(OH)=CHCOOC_2H_5$ [1]), l'éther de l'acide formyl-phénylacétique [2]) etc.

Il y a donc, en solution, un état d'équilibre entre ces composés, mais parce que l'acide α-amino-oxy-propionique est un acide amidique, la solution même reste neutre. Cet équilibre peut nous donner aussi l'explication du fait, que l'on peut presque totalement précipiter de cette solution l'acide pyruvique comme hydrazone. Il va sans dire que, quand la quantité d'un de ces corps diminue, l'autre composé se transforme en quantité correspondante dans le premier, jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint.

---

[1]) Schiff Ber. XXXI p. 403.

[2]) Wislicenus. Ber. XXVIII p. 767.

L'équation suivante exprime notre supposition nouvelle:

$$CH_3COCOOAzH_4 \rightleftarrows CH_3\overset{OH}{\underset{AzH_2}{C}}-COOH.$$

Une addition d'acide pyruvique à ce mélange peut donner lieu à une action de cet acide sur ce corps hypothétique, l'acide α-amino-oxy-propionique. Cette action peut se faire de deux manières différentes (comme l'action de l'acétone sur l'hydroxpropylidène-amine).

I.

$$CH_3\overset{OH}{\underset{AzH_2}{C}}-COOH + HCH_2COCOOH$$

$$= CH_3\overset{CH_2COCOOH}{\underset{AzH_2}{C}}COOH + H_2O.$$

Cette équation est analogue à celle par laquelle la diacétonamine est dérivée de l'acétone. Ce composé peut donner par perte d'une molécule de bioxyde de carbone un corps de la formule $C_5H_9AzO_3$.

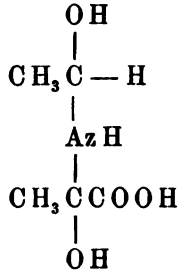
Ainsi il résulte:

$$CH_3\overset{CH_2C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix}}{\underset{AzH_2}{C}}COOH.$$

II.

$$CH_3\overset{OH}{\underset{AzH_2}{C}}-COOH + CH_3COCOOH = \begin{matrix} CH_3\overset{OH}{C}COOH \\ | \\ AzH \\ | \\ CH_3\underset{OH}{C}COOH \end{matrix}$$

C'est une équation analogue à celle par laquelle la triacétonamine est dérivée de l'acétone. Il résulte par la perte de bioxyde de carbone:



Cette déduction est confirmée par les résultats d'un mémoire récent de M.M. Erlenmeyer Jun. et Kunlin [1]). Ils étudièrent l'action de l'ammoniaque sur l'acide phénylpyruvique. Le produit de cette condensation, la phénylacétylphénylalanine, est formé selon l'équation suivante:

$$2\,C_6H_5CH_2COCOOH + AzH_3 = C_{17}H_{17}AzO_3 + CO_2 + H_2O.$$

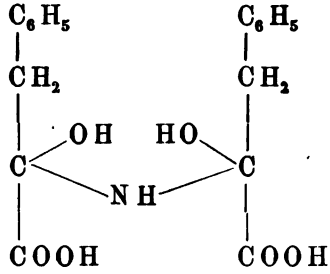
L'équation, d'après laquelle le produit de l'acide pyruvique se forme, est:

$$2\,C_3H_4O_3 + AzH_3 = C_5H_9AzO_3 + CO_2 + H_2O.$$

L'analogie de ces deux équations est évidente.

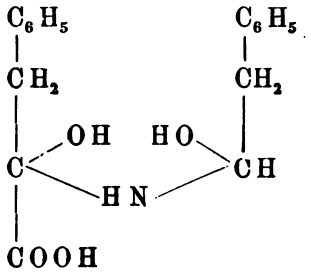
Les auteurs donnent pour la formation de la phénylacétylphénylalanine la déduction suivante:

„Zuerst entsteht ein Körper der Formel



[1]) Ann. 307, p. 150.

der dann Kohlensäure abspaltet und ergiebt



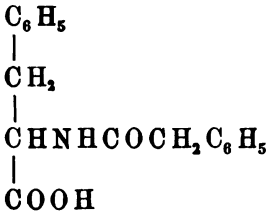
Wenn nun das in diesem Körper vorhandene

$$-CHOH-NHCOH-COOH$$

sich analog der Gruppe

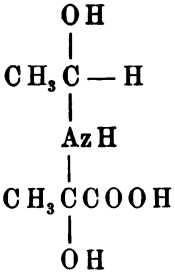
$$-CHOH-CH_2CHOH-COOH$$

umlagert, so muss man aus ihm erhalten:



Die Versuche haben die Richtigkeit dieser Vermuthungen bestätigt."

En appliquant cette déduction à notre cas, nous obtenons pour la combinaison



parce qu'elle renferme aussi le groupement

$$-CHOH-AzH\underset{|}{C}OH-COOH,$$

qui se transforme par migration intramoléculaire en:

$$-C\begin{cases}\diagup O\\ \diagdown AzH\underset{|}{C}H-COOH+H_2O,\end{cases}$$

la formule suivante:

$$\begin{array}{c} CH_3CO \\ | \\ AzH \\ | \\ CH_3CHCOOH \end{array}$$

Selon cette déduction le produit obtenu par l'action de l'acide pyruvique sur le pyruvate d'ammonium serait donc l'acide α-acétaminopropionique.

Nous avons obtenu ainsi deux formules de structure pour le produit, formé par l'action de l'acide pyruvique sur son sel d'ammonium, en supposant que le pyruvate d'ammonium et l'acide α-amino-oxy-propionique sont des tautomères. Cette supposition peut être considérée comme la conséquence de l'hypothèse, que l'ammoniaque s'unit à l'acide pyruvique comme à l'aldéhyde et à l'acétone. Les deux formules de structure sont:

I.

$$\begin{array}{c} CH_2C\begin{cases}\diagup O\\ \diagdown H\end{cases} \\ | \\ CH_2CCOOH \\ | \\ AzH_2 \end{array}$$

II.

$$\begin{array}{c} CH_3CO \\ | \\ AzH \\ | \\ CH_3CHCOOH \end{array}$$

B. Nous appliquerons maintenant la deuxième dérivation, employée pour expliquer la formation de la diacéton- et triacétonamine. Nous supposons à présent que l'ammoniaque, comme les alcalis et l'acide chlorhydrique, ait le pouvoir d'unir deux molécules d'acide pyruvique. On obtient l'acide parapyruvique:

$$CH_3COCOOH + HCH_2COCOOH = \begin{array}{l} \quad\;\; OH \\ CH_3CCOOH \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; CH_2COCOOH \end{array}$$

Ce corps, l'acide parapyruvique, n'a pas été trouvé, ni par l'action de l'acide chlorhydrique, ni par celle de l'ammoniaque sur l'acide pyruvique. On obtient selon les recherches de M. M. Mulder [1]) et Wolff [2]) le sel de baryte de l'acide parapyruvique par l'action de l'eau de baryte sur l'acide pyruvique. Cet acide parapyruvique peut donner par perte d'une molécule d'eau un corps hypothétique:

$$\begin{array}{l} \quad\;\; OH \\ CH_3CCOOH \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; CH_2COCOOH \end{array} = \begin{array}{l} CH_3CCOOH \\ \quad\;\; \| \\ \quad\;\; CHCOCOOH \end{array} + H_2O$$

La déduction de ce corps de l'acide pyruvique est la même que celle de l'oxyde de mésityle de l'acétone. L'addition d'une molécule d'ammoniaque à ce corps nous donne:

$$\begin{array}{l} \quad\;\; AzH_2 \\ CH_3CCOOH \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; CH_2COCOOH \end{array}$$

Ce composé peut nous donner, par perte d'une molécule de bioxyde de carbone, un corps d'une formule $C_5H_9AzO_3$, c'est à dire:

$$\begin{array}{l} \quad\;\; AzH_2 \\ CH_3CCOOH \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; CH_2C\begin{array}{l} =O \\ \diagdown H \end{array} \end{array}$$

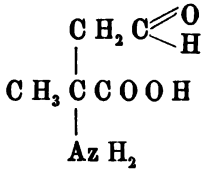
Cette formule de structure est la même que I de notre première déduction. Il est aussi évident, que cette dernière dérivation (B) ne peut jamais nous donner un composé d'une formule de structure II, parce que ce corps renferme les

---

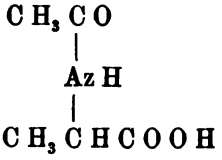
[1]) l. c. [2]) l. c.

deux restes des deux molécules de l'acide pyruvique, liés par l'azote. Nous avons obtenu ainsi deux formules de structure pour notre corps, en supposant que les propriétés de l'acide pyruvique soient au fond analogues à celles des aldéhydes et acétones de la série grasse.

I.



II.



On peut déjà démontrer avec une grande probabilité que, d'après les propriétés analytiques de notre corps, on doit lui attribuer la formule II. Notre composé ne peut pas renfermer le groupe $-C\begin{smallmatrix}O\\H\end{smallmatrix}$, parce qu'il ne donne ni la réaction avec le nitrate d'argent, ni celle avec le chlorhydrate de phénylhydrazine. A cause de ces propriétés, quoique négatives, la formule I est déjà inacceptable. La propriété du composé de se dédoubler sous l'action de l'acide chlorhydrique ou de l'hydrate de sodium en acide acétique et α-alanine, nous donne un meilleur argument pour l'exactitude de la formule II. L'équation suivante exprime cette action:

$$C_5H_9AzO_3 + H_2O = CH_3COOH + CH_3\overset{\overset{AzH_2}{|}}{C}HCOOH$$

Il est évident qu'un corps de la formule II peut se dédoubler facilement, sous l'action des alcalis et des acides, en acide acétique et α-alanine, tandis qu'un composé de la formule I ne possède pas cette propriété. Ainsi le produit de l'action de l'acide pyruvique sur le pyruvate d'ammonium est d'après ses propriétés analytiques l'acide α-acétaminopropionique.

Je me suis procuré ce corps par voie synthétique pour comparer les deux acides. Cette synthèse est analogue à celles par lesquelles on obtient les acides hippurique, acéturique, phénylacéturique, phtalurique et la benzoylalanine. Les méthodes

suivantes sont employées pour la formation de ces acides.

a. L'action d'un chlorure d'acide sur le sel de zinc ou d'argent d'un acide amidé.

b. L'action d'une amide sur un acide monochloré.

c. L'action d'un chlorure d'acide sur un acide amidé en présence d'un alcali.

d. L'action d'un anhydride d'acide sur un acide amidé.

La méthode *a* donne lieu, selon les recherches de M. Curtius [1]), à la formation de plusieurs acides. La méthode *b* ne donne qu'un rendement si petit, qu'elle n'a qu'un intérêt théorique. J'ai appliqué la méthode *d*, parce qu'elle donne, selon M. Curtius [2]), un rendement quantitatif d'acide acéturique, et qu'un résultat semblable était à prévoir ici, l'acide nommé et l'acide α-acétaminopropionique étant des homologues.

On a constaté par cette synthèse, que le produit obtenu par l'action de l'acide pyruvique sur le pyruvate d'ammonium est l'acide α-acétaminopropionique ou l'α-acétalanine.

Cet acide est donc dérivé de l'acide pyruvique de la manière suivante. L'acide pyruvique donne par neutralisation avec du carbonate d'ammonium le pyruvate d'ammonium, tautomérique avec l'acide α-amino-oxy-propionique.

$$CH_3COCOOAzH_4 \rightleftharpoons CH_3\overset{\overset{AzH_2}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}COOH$$

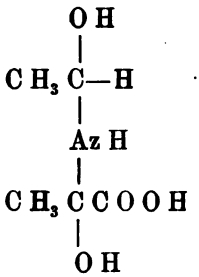
L'action d'une même quantité d'acide pyruvique sur ce corps hypothétique nous donne

$$CH_3\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{AzH}{|}}{C}}COOH$$
$$CH_3\overset{\overset{AzH}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}COOH$$

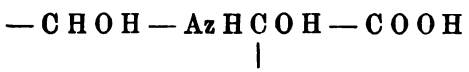
[1]) Journ. für prakt. Chemie [2] 26, p. 145.

[2]) Ber. XVII p. 1663.

On obtient par la perte d'une molécule de bioxyde de carbone

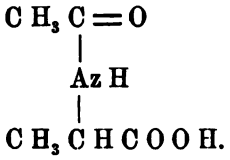


Mais, ce composé possédant le groupement



qui se transforme, selon les recherches de M. M. Erlenmeijer Jun. et Kunlin, en

on obtient par migration intramoléculaire



Nous avons vu, qu'il est possible de donner deux dérivations différentes pour la formation de diacéton- et triacétonamine. Quoique la probabilité soit très grande, que la première déduction soit la bonne, parce que nous pouvons donner de la formation de l'acide α-acétaminopropionique une interprétation analogue à la première déduction pour la formation de diacéton- et de triacétonamine, et qu'il n'est pas possible que cet acide prenne naissance selon la seconde déduction, il se peut encore que l'ammoniaque réagisse en d'autres circonstances de la manière indiquée dans la seconde

dérivation. La recherche de la décomposition du pyruvate d'ammonium nous procurera peut-être les données pour conclure, si l'acide pyruvique peut donner aussi des produits de condensation selon la seconde déduction, ou si la dérivation première est seule juste.

Il va sans dire, que la synthèse de la phénylacétylphénylalanine par M.M. Erlenmeijer Jun. et Kunlin se supplée de la manière suivante. Par l'action de l'ammoniaque sur l'acide phénylpyruvique le phénylpyruvate d'ammonium se forme, tautomérique avec l'acide α-amino-oxy-phénylpropionique.

$$C_6H_5CH_2COCOOAzH_4 \rightleftharpoons C_6H_5CH_2-\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{AzH_2}{|}}{C}}-COOH$$

L'action d'une molécule suivante d'acide phénylpyruvique sur ce composé nous donne

$$\begin{array}{c} OH \\ C_6H_5CH_2CCOOH \\ | \\ AzH \\ | \\ C_6H_5CH_2CCOOH \\ OH \end{array}$$

Ce corps se transforme, de la manière indiquée par les auteurs nommés ci-dessus, en phénylacétylphénylalanine.

La partie expérimentale de ce mémoire est divisée en douze parties, à savoir:

I. Préparation et purification de l'acide pyruvique.
II. Dosage de l'acide pyruvique.
III. Préparation de l'acide α-acétaminopropionique par l'action de l'acide pyruvique sur son sel d'ammonium.
IV. Dosage de la quantité de bioxyde de carbone, se formant par l'action de l'acide pyruvique sur le pyruvate d'ammonium.

V. L'action de l'acide chlorhydrique et de l'hydrate de sodium sur l'acide α-acétaminopropionique.
VI. Synthèse de l'acide α-acétaminopropionique par l'action de l'anhydride acétique sur l'α-alanine.
VII. Propriétés cristallographiques et optiques de l'acide α-acétaminopropionique.
VIII. Les sels de l'acide α-acétaminopropionique.
IX. Le pyruvate d'ammonium.
X. Décomposition du pyruvate d'ammonium.
XI. Appendice.
XII. Abrégé des résultats.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

I.

Préparation et purification de l'acide pyruvique.

L'acide pyruvique fut préparé selon la méthode de M. L. E. O. de Visser [1]), par échauffement du bitartrate de potassium avec de l'acide sulfurique concentré. Dans une cornue d'une teneur de deux litres environ, 470 gr. du bitartrate bien pulvérisé sont intimement mélangés avec 247 gr. d'acide sulfurique concentré, et chauffés ensuite sur un réchaud à gaz, pourvu de gaze de cuivre. Après quelques instants la masse commence à se liquéfier, et ce liquide est un peu coloré en jaune. En peu de temps un courant de bioxyde de carbone se dégage, qui fait mousser la masse de telle manière, que la cornue se remplit totalement. Quand la masse monte trop, elle est réduite à son volume normal en agitant doucement, pour empêcher qu'elle ne dépasse les bords. J'ai réussi cependant à faire des préparations, sans qu'il fût nécessaire de secouer. La forme de la cornue, et

---

[1]) Cette méthode n'a pas été communiquée jusqu'ici; elle a été appliquée pendant plusieurs années dans notre laboratoire.

le règlement de la chaleur ont une influence très grande. Quand la réaction est finie et que le dégagement du bioxyde de carbone a pris fin, la cornue est liée à un réfrigérant de Liebig et l'acide pyruvique est distillé à l'aide du même réchaud à gaz. La durée d'une opération est de quatre heures environ; on obtient 180—220 gr. d'acide pyruvique brut. J'ai facilement réussi à manier trois cornues à la fois. La quantité d'acide sulfurique a une influence très grande. Un excès de cet acide a pour résultat d'empêcher la masse de devenir liquide; elle reste visqueuse. On doit alors secouer fortement, quand le courant de bioxyde de carbone fait monter la matière, et l'opération devient très fatigante. On obtient le même résultat, quand il y a trop peu d'acide sulfurique. Les quantités indiquées ci-dessus m'ont donné le meilleur résultat. Le liquide obtenu est coloré un peu en jaune et contient $\pm$ 55 p. 100 d'acide pyruvique pur. On doit obtenir d'après la théorie de 470 gr. de bitartrate (p. m. 188) $\frac{88 \times 470}{188} = 220$ gr. d'acide pyruvique pur (p. m. 88). On obtient au moyen de cette méthode de préparation 45—55 p. 100 du rendement théorique.

M. Erlenmeyer [1]), le premier qui ait préparé l'acide pyruvique par l'action du bisulfate de potassium sur l'acide tartrique, dit avoir obtenu facilement 50—60 p. 100 de la quantité théorique en acide pyruvique. Mais parce qu'il ne dit rien de la détermination quantitative de l'acide pyruvique, il me paraît, que la quantité d'acide pyruvique brut montait à 50—60 p. 100 du rendement théorique.

M. Simon [2]), en suivant la méthode de M. Erlenmeijer, a obtenu 5 Kgr. d'acide pyruvique pur, cristallisé, en partant de 15 Kgr. d'acide tartrique, c'est à dire environ 70 p. 100 du rendement théorique, donc environ 20 p. 100 de plus, que n'est le rendement selon la méthode de

---

[1]) Ber XIV p. 321.

[2]) Ann. de chimie et de phys. 1896 T. IX (7e série) p. 458.

M. de Visser. Le mélange de M. Simon contient 350 gr. d'acide tartrique et 550 gr. de bisulfate de potassium, celui de M. de Visser 375 gr. et 340 gr. respectivement. Ainsi la quantité de bisulfate selon la méthode de M. Simon est plus grande. J'ai combiné ces deux méthodes en ajoutant du bisulfate de potassium au mélange de bitartrate et d'acide sulfurique. Dans une cornue d'une teneur de ± 4 litres, 250 gr. de bisulfate de potassium (obtenus selon l'indication de M. Simon par échauffement de 180 gr. de sulfate de potassium avec 100 gr. d'acide sulfurique) sont additionnés à un mélange de 470 gr. de bitartrate, intimement mélangés avec 247 gr. d'acide sulfurique concentré. La cornue est chauffée de la manière indiquée ci-dessus. La masse écume fortement, mais elle ne dépasse pas les bords du récipient La durée d'une opération est de deux heures environ et la production d'environ 250 gr. d'acide pyruvique brut, renfermant ± 63 p. 100 d'acide pyruvique pur.

I. 0.4750 gr. d'acide pyruvique brut ont donné 0.5804 gr. de phényl hydrazone et 140 c. c. de liquide filtré.

II. 0.3952 gr. d'acide pyruvique brut d'une autre préparation ont donné 0.4872 gr. de phénylhydrazone et 100 c. c. de liquide filtré.

On obtient ainsi 71 p. 100 du rendement théorique. L'addition d'une plus grande quantité de bisulfate de potassium ne donne pas d'augmentation notable d'acide pyruvique. Un mélange de 470 gr. de bitartrate, 247 gr. d'acide sulfurique et 500 gr. de bisulfate de potassium donna ± 250 gr. d'acide pyruvique brut, renfermant 63.5 p. 100 d'acide pyruvique pur.

0.3439 gr. d'acide brut ont donné 0.4301 gr. de phénylhydrazone et le liquide filtré mesurait 100 c. c.

La production était de 72 p. 100 du rendement théorique.

L'acide pyruvique brut est purifié par distillation fractionnée sous une pression de ± 15 m. m. Le point d'ébullition de l'acide pyruvique sous cette pression est à environ 70° selon les indications de M. Simon.

L'appareil dont je me suis servi est représenté par la fig. I. Un ballon distillatoire, muni d'un thermomètre et

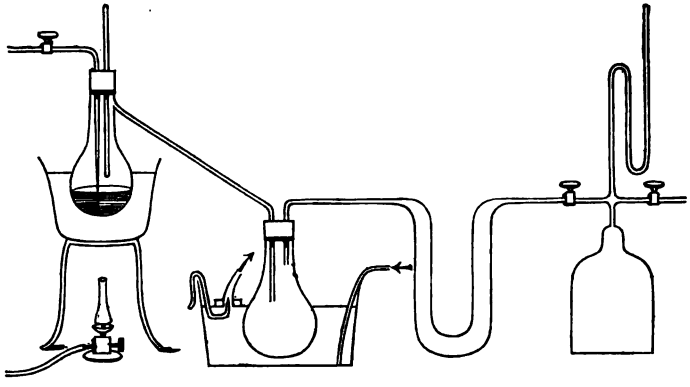


Fig. I.

d'un tube capillaire, et renfermant l'acide pyruvique, est placé dans un bain d'huile. Il est lié à un autre ballon servant de récipient, qui est refroidi par la conduite d'eau (au moyen d'un siphon, muni d'un bouchon plat, fonctionnant le long d'une baguette de verre). A ce récipient sont liés deux paires de tubes en forme de U, dont la première paire sert à recueillir les produits très volatils en les absorbant dans de l'eau, tandis que la seconde paire remplie d'acide sulfurique retient l'eau. Vient ensuite une bouteille munie d'un manomètre et puis la pompe à mercure. L'acide brut est fractionné de la manière suivante:

Acide brut	Acide brut fractionné.	Partie fractionnée de 50—90°.	Partie fractionnée de 60—80°.
de	Jusqu'à 50°	Jusqu'à 60°	Jusqu'à 67°
trois préparations	191 gr.	50 gr.	43 gr.
selon	50—90°	60—80°	67—7 .°
la méthode	297 gr.	238 gr.	190 gr.
de M. de Visser	reste	reste	reste
562 gr.	—	—	—

Le premier reste coloré en brun est presque en totalité de l'acide pyrotartrique; il se solidifie presque tout à fait par refroidissement. La fraction de 67°—73° est à peu près incolore. Je me suis procuré de cette fraction une quantité d'acide pyruvique d'un point de fusion de 13°. En plaçant un peu de la fraction dans un mélange réfrigérant, il se solidifie totalement quand on frotte la paroi du tube avec une baguette de verre. En ajoutant un peu de cette masse solide à la fraction 67°—73°, celle-ci se solidifie presque totalement à —3°. Les cristaux obtenus sont placés dans un entonnoir, qui à son tour est placé dans un exsiccateur. Les cristaux, débarrassés ainsi du liquide, sont ensuite fondus dans le même exsiccateur et le liquide obtenu, porté à une température un peu plus élevée, commence à cristalliser par addition de quelques fragments de cristaux. On obtient ainsi des cristaux magnifiques, qui peuvent atteindre une longueur de quelques décimètres (la forme cristallographique est peut-être une combinaison du prisme et de la base rhombique).

Cette cristallisation est répétée à des températures de plus en plus élevées. Le point de fusion de l'acide pyruvique pur est de 13°.63 selon M. Simon. L'acide pyruvique d'un point de fusion de 13°, obtenu par la méthode communiquée ci-dessus, était suffisamment pur pour mes expériences; c'est pour cela que je n'ai pas fait d'autres essais pour obtenir de l'acide pyruvique absolument pur. Il serait nécessaire pour cela de recristalliser l'acide dans des ballons scellés, parce qu'il est très hygroscopique.

II.

Dosage de l'acide pyruvique.

La propriété de la phénylhydrazone de l'acide pyruvique d'être presque insoluble dans l'eau, nous donne un moyen de déterminer cet acide quantitativement. On sait que 178 gr. (p. m.) de phénylhydrazone correspondent à 88 gr. (p. m.)

d'acide pyruvique pur. Ainsi quand a gr. d'une solution donnent b gr. de phénylhydrazone, il y a $\frac{100}{a} \times \frac{88\,b}{178} =$ $= 49.4 \frac{b}{a}$ p. 100 d'acide pyruvique dans cette solution. Cette détermination se fait ainsi. Une solution du chlorhydrate de phénylhydrazine (1:10) est ajoutée à une quantité pesée d'une fraction de l'acide pyruvique distillé. Le précipité obtenu est filtré après quelques heures, et on ajoute au liquide filtré un peu de la solution du chlorhydrate de phénylhydrazine. Quand un précipité se forme de nouveau, le liquide est manipulé comme la solution primitive et la phénylhydrazone obtenue est ajoutée au premier précipité. Quand la solution reste claire après quelques heures, le précipité est lavé encore avec de l'eau et mis ensuite entre du papier à filtrer. Après un ou deux jours le filtre est placé sous un exsiccateur. Quelques jours après la phénylhydrazone est enlevée du filtre et pesée. La liste suivante contient les données obtenues.

Fraction.	Quantité employée.	Quantité de phénylhydrazone.	Pour 100 d'acide pyr. pur.
Brute	0.3193 gr.	0.3427 gr.	53
Jusqu' à 50°	0.5262 „	0.1638 „	15
50—90°	0.2289 „	0.3750 „	81
Jusqu' à 60°	0.2800 „	0.3473 „	61
60—80°	0.2625 „	0.4560 „	86
Jusqu' à 67°	0.3100 „	0.4839 „	77
67—73°	0.2732 „	0.4965 „	90

Mais la phénylhydrazone n'étant pas tout à fait insoluble dans l'eau, les chiffres indiqués ci-dessus doivent subir une correction. Pour cela la solubilité de la phénylhydrazone dans l'eau à la température ordinaire a été déterminée. Une solution de phénylhydrazone (obtenue en versant $^1/_2$ litre

d'eau 15 fois sur de la phénylhydrazone pure, placée sur un filtre dans un entonnoir) est évaporée au bain-marie et le résidu est pesé ensuite. On a trouvé qu'un litre de cette solution contenait 0.1344 gr. de phénylhydrazone, et on obtient ainsi comme correction par rapport à la liste indiquée ci-dessus le tableau suivant.

Fraction.	Liquide filtré.	Correction pour la phénylhydrazone.	Pour 100 d'acide pyr. pur.
Brute	80 c. c.	0.0107 gr.	55
Jusqu' à 50°	95 „	0.0127 „	17
50—90°	90 „	0.0120 „	84
Jusqu' à 60°	100 „	0.0134 „	64
60—80°	135 „	0.0181 „	89
Jusqu' à 67°	115 „	0.0154 „	80
67—73°	110 „	0.0134 „	92

Ces quantités ne sont pas encore tout à fait correctes, parce que le liquide filtré n'est pas de l'eau pure, mais une solution d'acide chlorhydrique et d'autres acides, qui se trouvent à côté de l'acide pyruvique dans les diverses fractions. La solubilité de la phénylhydrazone est augmentée par l'acide chlorhydrique et en général par des acides. Ainsi la quantité d'acide pyruvique pur sera toujours un peu plus grande que la détermination quantitative ne l'indique.

III.

Préparation de l'acide α-acétamino-propionique par l'action de l'acide pyruvique sur son sel d'ammonium.

La sel d'ammonium de l'acide α-acétaminopropionique se forme, comme on l'a indiqué déjà, par la neutralisation d'une solution concentrée de l'acide pyruvique avec du carbonate d'ammonium solide, *ajouté peu à peu.*

On a employé la fraction 50°—90°, sans délayement. Le liquide s'échauffe pendant la neutralisation et il se dégage un courant de bioxyde de carbone qui ne cesse pas quand le carbonate d'ammonium a disparu. La masse se colore un peu en brun; après un jour elle se solidifie presque totalement et forme d'aiguilles très minces. On obtient après quelques recristallisations le sel d'ammonium de l'acide α-acétaminopropionique sous forme d'aiguilles blanches (voir aussi chapitre VIII).

L'acide libre est obtenu en ajoutant à l'acide pyruvique la moitié de la quantité de carbonate d'ammonium, nécessaire pour la neutralisation de cette quantité d'acide pyruvique, ou par l'addition d'une quantité d'acide pyruvique à la même quantité de cet acide, neutralisée avec du carbonate d'ammonium. 100 gr. d'acide pyruvique (fraction 50°—90°), renfermant environ 80 p. 100 d'acide pyruvique pur, sont neutralisés par ± 70 gr. de carbonate d'ammonium. On obtient donc l'acide α-acétaminopropionique en ajoutant 70 gr. de carbonate d'ammonium à 200 gr. d'acide pyruvique (fraction 50°—90°).

L'action est accompagnée d'une forte augmentation de la température. Le tableau suivant nous montre l'augmentation de la température, observée lors d'une préparation. On a ajouté 100 gr. d'acide pyruvique (fraction 50°—90°) à 100 gr. de cet acide, neutralisés avec du carbonate d'ammonium.

	Température.
Après neutralisation	11°
„ addition de la seconde quantité d'acide pyruvique	20°
15 min. après	42°
20 „ „	51°
25 „ „	60°
30 „ „	62°
35 „ „	60°

Du bioxyde de carbone se dégage en grande quantité; celle-ci s'accroît par le frottement de la paroi du vase avec une baguette de verre de telle manière, que l'on pourrait croire que le liquide bout. Le liquide se solidifia presque totalement en un jour. Les cristaux, placés sur un entonnoir et séchés ensuite entre du papier à filtrer, sont colorés encore un peu en jaune. On obtient après une recristallisation dans de l'eau, de grands cristaux, qui sont totalement purs. 200 gr. d'acide pyruvique (fraction 50°—90°) donnèrent ± 70 gr. d'acide α-acétaminopropionique, c'est à dire ± 60 p. 100 du rendement théorique. L'eau-mère donne encore après évaporation une seconde quantité, un peu plus colorée. En laissant séjourner les eaux-mères à l'air, les cristaux se séparent peu colorés; il se forme en même temps, quoique en petite quantité, deux autres composés. Dans l'appendice on trouvera quelques données sur ces deux corps.

L'acide brut donne aussi l'acide α-acétaminopropionique, mais en quantité inférieure. 200 gr. de cet acide ont donné 17 gr. d'acide α-acétaminopropionique. L'eau-mère a fourni encore après évaporation ± 50 gr. de cet acide, colorés fortement.

Le point de fusion de l'acide α-acétaminopropionique est de 132°—133°. Il est anhydre, soluble dans l'eau, l'alcool, et dans un mélange d'alcool et d'éther, presque insoluble dans l'éther. Il ne donne pas la réaction à l'iodoforme.

Les analyses donnèrent les résultats suivants.

I. 0.4905 gr. donnèrent 0.8268 gr. CO_2 et 0.3269 gr. H_2O.
II. 0.3073 „ „ 0.5180 gr. CO_2 et 0.1905 gr. H_2O.
III. 0.5627 „ „ 48.5 c. c. d'azote à 11°.4 et sous une pression de 757.1 m. m.
IV. 0.5922 gr. donnèrent 51 c. c. d'azote à 10°.65 et sous une pression de 759.4 m. m.

Trouvé					Calculé pour $C_5H_9AzO_3$.
I.	II.	III.	IV.		
45.97	45.97			C	45.80
7.42	6.90			H	6.87
		10.35	10.40	Az	10.69

IV.

Dosage du bioxyde de carbone, se formant par l'action de l'acide pyruvique sur le pyruvate d'ammonium.

Il faut selon l'équation, comme nous l'avons déjà vu, que sur chaque molécule d'ammoniaque, qui prend part à la réaction, une molécule de bioxyde de carbone soit mise en liberté. On a déterminé cette quantité de bioxyde de carbone de la manière suivante. En premier lieu la quantité d'acide carbonique, que contient une solution concentrée de carbonate d'ammonium, est dosée au moyen d'un appareil pour la détermination de bioxyde de carbone. La quantité d'ammoniaque dans cette solution est pesée comme chlorure d'ammonium. Ainsi on a trouvé que 1 gr. de la solution [1]) contenait 0.1047 gr. de bioxyde de carbone et 0.0870 gr. d'ammoniaque. Ensuite une quantité pesée de cette solution est placée dans le réservoir inférieur de l'appareil pour la détermination de bioxyde de carbone et un tube à chlorure de calcium est lié à ce réservoir. Le second réservoir est rempli d'acide pyruvique d'un point de fusion de 13° et l'ouverture est fermée par un bouchon. Les deux bouchons sont ensuite cachetés et l'appareil, après un repos de quelques heures, est pesé. On ouvre ensuite le robinet, qui sépare les deux réservoirs; l'acide pyruvique coule goutte à goutte sur la solution du carbonate d'ammonium. L'acide carbonique, ainsi formé, se dégage par le tube à chlorure de calcium. On a soin que la quantité d'acide pyruvique soit plus grande que la quantité théorique. Après l'addition de l'acide pyruvique, l'appareil est chauffé (pour terminer la réaction) en liant au tube à chlorure de calcium un autre tube, contenant le

---

[1]) On a obtenu cette solution par échauffement du carbonate d'ammonium de commerce avec de l'eau. Les quantités obtenues de bioxyde de carbone et d'ammoniaque ne diffèrent que peu de celles qu'exige la formule $(AzH_4)_2CO_3$. On sait que le carbonate neutre d'ammonium est le plus stable (Voir Würtz, Dict. Suppl. p. 128).

même sel; ensuite on pèse l'appareil après refroidissement. De cette manière on a trouvé que 1 gr. de la solution de carbonate d'ammonium donna 0.3177 gr. de bioxyde de carbone. Nous avons vu, que 1 gr. de la solution contenait 0.1047 gr. de bioxyde de carbone, liés à l'ammoniaque; il s'était donc formé 0.2130 gr. de bioxyde de carbone par la réaction. L'équation exige que 1 gr. de la solution, renfermant 0.0870 gr. d'ammoniaque, donne $\frac{44 \times 0.0870}{17} =$ 0.2252 gr. de bioxyde de carbone.

Trouvé:	Calculé:
0.2130	0.2252

La concordance est suffisante.

Il résulte de cette détermination quantitative que sur chaque molécule d'ammoniaque, qui prend part à la réaction, une molécule de bioxyde de carbone est mise en liberté.

V.

L'action de l'acide chlorhydrique et de l'hydrate de sodium sur l'acide α-acétaminopropionique.

Une quantité d'acide α-acétaminopropionique est bouillie pendant deux heures environ avec de l'acide chlorhydrique concentré. Une partie de cette solution est distillée. Ce distillatum donna la réaction de l'acide acétique avec le chlorure ferrique. On a obtenu le sel d'argent de cet acide par échauffement du distillatum avec du carbonate d'argent. Le liquide filtré donna après refroidissement des aiguilles brillantes.

0.1000 gr. de ces aiguilles, séchées à l'air, donnèrent 0.0643 gr. Ag.

Trouvé:		Calculé pour CH_3COOAg
64.3	Ag	64.6

Le contenu de la cornue, évaporé au bain-marie, donna des aiguilles et se solidifia totalement après le refroidissement. Ces aiguilles, séchées entre du papier buvard, donnèrent avec du tétrachlorure de platine un sel double, cristallisé en aiguilles orangées.

0.4898 gr. de ce sel de platine donnèrent 0.1610 gr. Pt.

Trouvé		Calculé pour $(C_3H_7AzO_2, HCl)_2PtCl_4$
32.85	Pt	33.02

La solution chaude du chlorhydrate d'alanine est neutralisée avec de l'hydrate de plomb, filtrée et débarrassée du plomb à l'aide de l'acide sulfhydrique. La solution, évaporée au bain-marie, se solidifia presque totalement après le refroidissement. L'analyse de ces aiguilles, séchées entre du papier buvard, a donné les résultats suivants.

I. 0.2889 gr. donnèrent 0.4249 gr. CO_2 et 0.2052 gr. H_2O.
II. 0.3429 „ „ 0.5036 „ „ „ 0.2500 „ „
III. 0.5453 „ (recristallisés une fois) donnèrent 0.8089 gr. CO_2 et 0.3939 gr. H_2O.
IV. 0.3297 gr. donnerent 42.5 c. c. d'azote à 14°.75 et sous une pression de 745.5 m. m.

Trouvé					Calculé pour
I.	II.	III.	IV.		$C_3H_7AzO_2$
40.11	40.05	40.46		C	40.45
7.90	8.09	8.05		H	7.87
			15.08	Az	15.73

Le point de fusion de ces aiguilles $C_3H_7AzO_2$ était environ de 250°. L'α-alanine fond à 250°, la β-alanine à 180°. Ainsi le composé obtenu est l'α-alanine. On a aussi préparé le sel de cuivre par la neutralisation de l'acide avec de l'oxyde de cuivre. Il cristallise en de petites aiguilles bleu foncé.

0.6223 gr. donnèrent 0.1918 gr. Cu O.

Trouvé:		Calculé pour: $(C_3H_6AzO_2)_2Cu + H_2O$
24.57	Cu	24.51

Le sel de cuivre de l'α-alanine cristallise avec 1 mol.,

celui de la β-alanine avec 6 mol. d'eau de cristallisation. Il résulte donc, que l'acide chlorhydrique décompose l'acide α-acétaminopropionique en acide acétique et α-alanine.

On peut constater la même décomposition en faisant bouillir l'acide α-acétaminopropionique avec de l'hydrate de sodium. La solution obtenue, qui donne après neutralisation la réaction de l'acide acétique, dépose après quelques heures aussi ces cristaux bleu foncés du sel de cuivre de l'α-alanine, quand on y ajoute de l'acétate de cuivre et de l'alcool.

0.3424 gr. donnèrent 0.1049 gr. Cu O.

Trouvé:		Calculé pour: $(C_3H_6AzO_2)_2Cu + H_2O$
24.43	Cu	24.51.

Ainsi l'action de l'hydrate de sodium est la même que celle de l'acide chlorhydrique.

VI.

Synthèse de l'acide α-acétaminopropionique par l'action de l'anhydride acétique sur l'α-alanine.

Cette synthèse est analogue à celle de l'acide acéturique par M. Curtius. La réaction a lieu selon l'équation suivante:

$$\begin{array}{l} CH_3C{=}O \\ \quad\diagdown \\ \quad\quad O \\ \quad\diagup \\ CH_3C{=}O \end{array} + CH_3\overset{AzH_2}{C}HCOOH = \begin{array}{l} CH_3C{=}O \\ \quad | \\ \quad AzH + CH_3COOH \\ \quad | \\ CH_3CHCOOH \end{array}$$

3 Gr. d'α-alanine furent chauffés avec 3.9 gr. d'anhydride acétique (un peu plus que la quantité théorique $= 3.4$ gr.) dans un tube d'essai, placé dans un bain-marie. La masse commença à se liquéfier à 60° et, en tenant la température pendant une demi-heure de 65°—70°, elle s'était transformée en liquide. Après un échauffement de quatre heures, le

liquide fut dissout dans de l'alcool de 99 p. 100 (pour précipiter l'α-alanine, qui peut être présente encore). Le jour suivant la solution alcoolique, qui n'avait pas donné d'α-alanine, fut évaporée au bain-marie, pour éloigner l'acide acétique et l'alcool. Le résidu, dissout en peu d'eau et placé ensuite à l'air, se solidifia lentement. La solidification n'était pas totale cependant, et la masse restait toujours un peu sirupeuse. Au microscope on vit des faisceaux d'aiguilles minces et quelques grands cristaux. Des recristallisations dans de l'eau ne donnant pas de résultat, on a opéré à une température plus élevée, supposant qu'il était possible, que l'un des deux composés ne se formât pas à cette température. Les quantités d'anhydride acétique et d'α-alanine, indiquées ci-dessus, furent chauffées en tube scellé (pour éviter l'action de l'eau du bain-marie) pendant quatre heures à $\pm$ 95°. Le tube s'ouvrit sans tension. Le contenu du tube fut ensuite traité de la manière indiquée ci-dessus. Ce changement ne donna pas de résultat; il n'était non plus possible de séparer les deux corps par recristallisation dans de l'eau.

L'éther ne dissout que très peu du produit de la réaction; la solution éthérique donna, après évaporation de l'éther, un peu de liquide, qui déposa après quelques jours de petits cristaux. Le point de fusion de ces cristaux blancs (le produit primitif est toujours coloré un peu en jaune) était de 128°. Ce résultat fit entrevoir la possibilité de séparer les deux corps à l'aide d'un appareil à extraction. On a donc extrait la quantité de 4 préparations, c'est à dire de 12 gr. d'α-alanine et 15.6 gr. d'anhydride acétique. Après une extraction de 6 heures il s'était formé dans le ballon, où l'éther se trouvait, contre la paroi des cristaux blancs, tandis qu'un sirop coloré un peu en jaune couvrait le fond du vase. Les cristaux sont séparés après éloignement de l'éther autant que possible du sirop en frappant doucement le ballon; ils se détachent alors du verre. Par un traitement rapide avec un mélange d'éther et d'alcool on éloigna ensuite le reste du sirop.

La première extraction donna après recristallisation dans de l'eau 2.4 gr. d'acide α-acétaminopropionique, d'un point de fusion de 132°—133°, donc égal à celui des cristaux obtenus par l'action de l'acide pyruvique sur le pyruvate d'ammonium. La forme cristalline est aussi tout à fait identique à celle des cristaux obtenus de l'acide pyruvique.

L'angle (110) : (100) d'un cristal synthétique était de 142° 29′, et celui des cristaux obtenus de l'acide pyruvique de 142° 21′. Le clivage parallèlement à (001) est très net.

Les analyses ont donné les résultats suivants.

0.3946 gr. donnèrent 0.6689 gr. CO_2 et 0.2576 gr. H_2O.
0.3103 gr. donnèrent 28 c. c. d'azote à 13°.7 et sous une pression de 739.7 m. m.

Trouvé		Calculé pour $C_5H_9AzO_3$
46.23	C	45.80
7.27	H	6.87
10.50	Az	10.69

Il résulte des données, indiquées ci-dessus, que ces deux corps sont identiques et que par conséquent le produit de l'action de l'acide pyruvique sur le pyruvate d'ammonium est l'acide α-acétaminopropionique.

Une seconde extraction a donné après recristallisation ± 3 gr. d'acide α-acétaminopropionique. Le sirop contenait encore de l'acide α-acétaminopropionique et un autre corps, cristallisé en aiguilles très minces, d'un point de fusion de 119°—121°. J'ai réussi après plusieurs recristallisations à obtenir un peu de ce corps. Il perd de l'eau sous l'exsiccateur; après séchage son point de fusion était de 168°—169°.

0.3281 gr. du corps séché donnèrent 0.5378 gr. CO_2 et 0.2259 gr. H_2O.

	Trouvé
C	44.71
H	7.66

J'espère communiquer sous peu quelques détails sur ce corps et donner une méthode de préparation. Toutes ces préparations avaient été faites avec un excès d'anhydride acétique. Cet excès peut être la cause de la séparation

difficile et du mauvais rendement. On a chauffé, pour décider cette question, 2 gr. d'α-alanine avec 2 gr. d'anhydride acétique (la quantité théorique = 2.2 gr.) pendant 4 heures à 70°. La masse ne se liquéfia pas totalement. Par l'addition d'alcool de 99 p. 100, $\pm$ 0.5 gr. d'α-alanine furent précipités et la solution alcoolique, traitée de la manière indiquée ci-dessus, donna, après cristallisation dans l'eau, l'acide α-acétaminopropionique presque totalement pur. J'ai pu constater aussi, que l'acide α-acétaminopropionique se transforme sous l'action de l'anhydride acétique avec formation d'un corps sirupeux. Plus tard je communiquerai encore des détails sur cette action.

Il résulte de mes expériences, que l'on peut se procurer facilement l'acide α-acétaminopropionique de l'α-alanine, en se servant de l'anhydride acétique, mais qu'on doit cependant éviter un excès de ce dernier.

VII.

Propriétés cristallographiques et optiques [1]) *de l'acide α-acétaminopropionique.*

Système cristallin: rhombique [2]).

$$a : b : c = 0.7729 : 1 : 1.0983$$

Formes obtenues:

∞P (110), $\infty P \bar{\infty}$ (100), $0 P$ (001), $P \breve{\infty}$ (011), (voir fig. II).

Grands cristaux (jusqu' à 13 m. m.) en plaques selon (001) ou en aiguilles étendues selon l'axe c. On n'obtient (011) que rarement par cristallisation lente. La plus grande partie des cristaux, obtenus par cristallisation en un jour,

---

[1]) Ces déterminations ont été effectuées dans la laboratoire minéralogique à Utrecht.

[2]) Voir la description plus étendue dans ma thèse p. 57.

ne possède pas un des plans (011). On trouve quelquefois dans les eaux-mères (préparation de l'acide pyruvique) des cristaux qui possèdent des quilles de croissance, le plan (001) se présente alors comme dans la fig. III; la partie

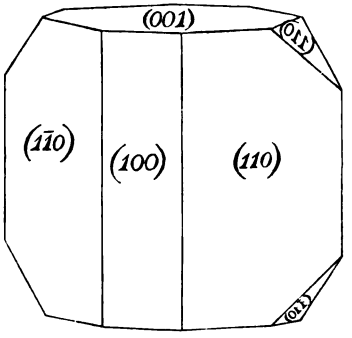


Fig. II.

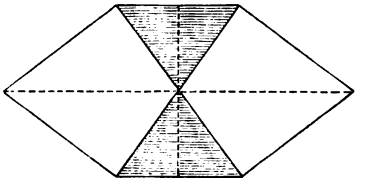


Fig. III.

hachée est opaque. Le clivage parallèlement à (001) est net.

	Mesuré.	Calculé.
(110) : (1$\bar{1}$0) =	75° 23′.5	—
(001) : (011) =	132° 19′	—
(110) : (100) =	142° 21′	142° 18′
(110) : (001) =	89° 58′.5	90°
(110) : (011) =	116° 40′	116° 52′
(011) : (01$\bar{1}$) =	84° 40′	84° 38′

(100) = plan des axes optiques.

Le caractère optique est négatif.

L'axe c est la bissectrice aiguë.

		Li	Na	Th
α = indice de réfraction selon	c =	1.410	1.413	1.415
β = " " " "	a =	1.517	1.520	1.524
γ = " " " "	b =	1.584	1.589	1.596

Calculé des indices de réfraction:	Li	Na	Th	Mesuré: Li	Na	Th
E_a =	63° 36′	63° 46′	65° 22′	64° 52′.5	65° 14′.5	65° 55′
				Calculé de ces données:		
V_a =	36° 12′	36° 9′	36° 37′	36° 39′	36° 40′	36° 48′

E_a = angle apparent des axes optiques.

V_a = " vrai " " "

VIII.

Les sels de l'acide α-acétaminopropionique.

L'acide α-acétaminopropionique donne, comme amine acide monobasique, des sels avec les bases et les acides. Les sels d'ammonium, de magnésium et d'argent sont cristallisés, les autres sels de métaux examinés sont cristallins, excepté les sels de sodium et de potassium, qui se présentent comme sirop.

Les sels d'acides sont hygroscopiques et instables. Tous les sels examinés sont solubles dans l'eau et l'alcool. Une solution concentrée d'un des sels est précipitée par le nitrate d'argent.

Les sels de potassium et de sodium, obtenus par neutralisation de l'acide avec les carbonates de ces métaux, placés sous l'exsiccateur, restent sirupeux et hygroscopiques.

Le sel d'ammonium, obtenu de la même manière, cristallise facilement en grandes aiguilles. On obtient aussi ce sel, comme nous l'avons déjà vu, en neutralisant l'acide pyruvique avec du carbonate d'ammonium, ajouté par portions. Les aiguilles fondent à 100°, quoiqu'elles soient déjà décomposées plus tôt.

0.4364 gr. donnèrent 0.5761 gr. CO_2 et 0.3368 gr. H_2O.
0.2763 „ „ 38 c. c. d'azote à 11°.4 et sous une pression de 756.3 m. m.

Trouvé:		Calculé pour $C_5H_8AzO_3(AzH_4) + H_2O$
36.—	C	36.16
8.59	H	8.43
16.50	Az	16.87

Par échauffement le sel perd son eau de cristallisation et aussi de l'ammoniaque, avec formation de l'acide libre. Son eau de cristallisation a été déterminée pour cette raison par un pesage direct. J'ai fait passer un courant d'air sec, exempt d'acide carbonique, sur le corps, placé dans un

tube en forme de U; l'eau de cristallisation est recueillie dans un tube à potasse.

0.9558 gr. du composé perdirent en poids 0.1262 gr. et donnèrent 0.1072 gr. H_2O.

Trouvé		Calculé pour $C_5H_8AzO_3(AzH_4) + H_2O$
11.02	H_2O	10.84

Le sel de baryum, obtenu de la même manière, est cristallin et facilement soluble dans l'eau.

I. 0.3555 gr. donnèrent 0.1920 gr. $BaSO_4$.
II. 0.5649 „ „ 0.3059 „ „
III. 0.7867 „ „ 0.4295 „ „ (précipités avec de l'acide sulfurique dilué).
IV. 1.0849 gr. diminuèrent en poids à 100° 0.0495 gr. et ensuite à 125° 0.0207 gr.

Trouvé					Calculé pour
I.	II.	III.	IV.		$(C_5H_8AzO_3)_2Ba + 1^1/_2 H_2O$
31.76	31.84	32.09		Ba	32.31
			4.56	$1 H_2O$ (à 100°)	4.25
			1.91	$^1/_2 H_2O$ (à 125°)	2.11

Le sel de calcium, obtenu d'une manière analogue, est aussi cristallin.

0.2569 gr. donnèrent 0.1059 gr. $CaSO_4$.
0.5459 gr. diminuèrent en poids par échauffement à 120°—125° 0.0455 gr.

Trouvé		Calculé pour $(C_5H_8AzO_3)_2Ca + 1^1/_2 H_2O$
12.14	Ca	12.23
8.33	$1^1/_2 H_2O$	8.25

Le sel de magnésium cristallise très facilement.

I. 0.6170 gr. donnèrent 0.0611 gr. MgO.
II. 0.9135 gr. „ 0.0880 gr. MgO.
III. 0.5284 gr. „ 0.0513 gr. MgO.
IV. 1.0696 gr. chauffés au bain-marie perdirent en poids 0.3296 gr.

Trouvé:					Calculé pour:
					$C_5H_8AzO_3)_2Mg + 7 H_2O$
I.	II.	III.	IV.		
5.96	5.78	5.82		Mg	5.92
			30.82	$7 H_2O$	30.73

Le sel de zinc, obtenu par neutralisation de l'acide avec ZnO, est cristallin, très hygroscopique.

0.7352 gr. donnèrent, précipités comme $ZnCO_3$, 0.1767 gr. ZnO.
1.5945 gr., par échauffement à 100°—110°, perdirent en poids 0.0872 gr. (à 120° environ le sel se change en une masse dure, brun-clair, transparente).

Trouvé:		Calculé pour: $(C_5H_8AzO_3)_2Zn + H_2O$.
19.19	Zn	18.95
5.46	H_2O	5.25

Le sel de plomb est cristallin.

0.6629 gr. donnèrent 0.3863 gr. $PbSO_4$.
0.7237 gr. „ 0.3078 gr. PbO.

Trouvé:			Calculé pour: $(C_5H_8AzO_3)_2Pb + 3H_2O$
39.75	39.46	Pb	39.66

Le sel fond à 120° en perdant une molécule d'eau de cristallisation.
0.6403 gr., par échauffement de 120—125°, perdirent en poids 0.0224 gr.

Trouvé:		Calculé pour: $(C_5H_8AzO_3)_2Pb + 3H_2O$
3.50	$1H_2O$	3.46

Le composé perd ses deux autres molécules d'eau de cristallisation à 140°, mais il se décompose aussi à cette température:

Le sel de cuivre est cristallin.

La solution est bleue, le corps solide est vert.

0.4737 gr. donnèrent 0.1160 gr. CuO.

Trouvé:		Calculé pour: $(C_5H_8AzO_3)_2Cu$
19.52	Cu	19.50

Le sel d'argent est cristallisé en aiguilles très minces, microscopiques. La lumière ne le décompose guère.

0.4486 gr. donnèrent 0.1888 gr. Ag.
0.9105 gr., chauffés au bain-marie, perdirent 0.0750 gr. H_2O.

Trouvé:		Calculé pour: $C_5H_8AzO_3Ag + H_2O$
42.08	Ag	42.12
7.13	H_2O	7.03

L'éther éthylique est obtenu par l'action du gaz chlorhydrique sec sur la solution alcoolique de l'acide. La solution, saturée de l'acide chlorhydrique, fut étendue d'eau, neutralisée avec du carbonate de potassium et extraite au chloroforme. Après l'évaporation du dissolvant on recueillit un liquide qui, placé sur de l'acide sulfurique, cristallisa en quelques jours en des aiguilles, colorées un peu en jaune, et groupées en rosettes. Elles sont hygroscopiques et fondent à 39°—40°.

0.4991 gr. donnèrent 36.75 c.c. d'azote à 8°.9 et sous une pression de 762.5 m. m.

Trouvé:		Calculé pour $C_5 H_8 Az O_3 . C_2 H_5$.
8.98	Az	8.80

Par l'action du chlore sur la solution aqueuse de l'éther éthylique on obtient une huile qui fut séchée sur de l'acide sulfurique et du chlorure de calcium.

0.4233 gr. donnèrent selon la méthode de Carius 0.2746 gr. Ag Cl.

Trouvé:		Calculé pour: $C_5 H_8 Az O_3 . C_2 H_4 Cl$
16.04	Cl	18.28

Elle est un peu soluble dans l'eau. Par échauffement avec un peu d'acide chlorhydrique dilué l'huile disparaît rapidement. Le liquide obtenu donne par évaporation des cristaux d'acide α-acétaminopropionique. Il en résulte, que l'atome de chlore se trouve dans le groupe $C_2 H_5$. L'ammoniaque décompose l'huile tout de suite. Une odeur pénétrante se dégage, qui attaque les yeux; c'est probablement de l'aldéhyde crotonique. En distillant une partie de ce liquide, on peut constater avec du nitrate d'argent qu'une aldéhyde se trouve dans le distillatum. On obtint par l'échauffement du distillatum avec de l'oxyde d'argent, après filtration, un liquide qui donna un sel de l'argent en longues aiguilles. Elles donnèrent la réaction de l'acide acétique.

La formule de l'huile est d'après ces expériences:

$$C_5 H_8 Az O_3 . C H Cl C H_3$$

et l'atome de chlore est lié à cet atome de carbone du groupe éthyle, qui se trouve lié à l'atome d'oxygène. Ce corps donne par saponification $C_5 H_9 Az O_3$ et $C H_3 C H Cl O H$. Cette dernière substance se décompose en $C H_3 C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown H \end{matrix}$ et $H Cl$.

L'amide est obtenue par l'action de l'ammoniaque aqueuse sur l'éther à la température ordinaire. La solution, évaporée sur de l'acide sulfurique, donna un sirop, qui se cristallisa en le laissant séjourner à l'air. On obtint par recristallisation dans de l'eau à la température ordinaire de petits rhombes d'un point de fusion de 157°—158°.

0.3789 gr. donnèrent 0.6338 gr. $C O_2$ et 0.2703 gr. $H_2 O$.

Trouvé:		Calculé pour: $C_5 H_8 Az O_2 (Az H_2)$
45.62	C	46.15
7.94	H	7.69

Le chlorhydrate de l'acide α-acétaminopropionique peut être préparé en dissolvant l'acide dans de l'acide chlorhydrique en excès. On obtient par évaporation sur de l'acide sulfurique des aiguilles très hygroscopiques et instables. Le sel se liquéfie à l'air et l'acide α-acétaminopropionique se dépose ensuite.

1.3965 gr. donnèrent 1.1065 gr. $Ag Cl$.

Trouvé:		Calculé pour: $C_5 H_9 Az O_3 . H Cl$
20.1	$H Cl$	21.7

Le nitrate, obtenu de la même manière, est plus stable que le chlorhydrate, et cristallise aussi en aiguilles, très solubles dans l'eau.

0.4632 gr. donnèrent 0.5193 gr. $C O_2$ et 0.2260 gr. $H_2 O$.
0.3029 gr. donnèrent 36.5 c. c. d'azote à 9°,2 et sous une pression de 747.3 m. m.

Trouvé:		Calculé pour: $C_5 H_9 Az O_3 . H Az O_3$
30.57	C	30.93
5.43	H	5.16
14.39	Az	14.43

Les aiguilles fondent de 64 à 65° et se décomposent brusquement en dégageant des vapeurs brunes. La solution aqueuse, chauffée au bain-marie, donne de l'acide acétique et du nitrate d'α-alanine. Par neutralisation du nitrate de l'acide α-acétaminopropionique avec du carbonate de calcium il se forme un sel double, bien cristallisé.

0.5138 gr. (séchés à l'air) perdirent par échauffement à 125° 0.1029 gr. et donnèrent ensuite 0.2497 gr. $CaSO_4$.

Trouvé:		Calculé pour: $(C_5H_8AzO_3)_2Ca.(AzO_3)_2Ca + 6H_2O$
13.99	Ca	13.98
19.16	H_2O	18.88

Le sel double de baryum correspondant ne se forme pas, ni le sulfate de l'acide α-acétaminopropionique.

IX.

Le pyruvate d'ammonium.

Il était intéressant de savoir si l'acide α-acétaminopropionique doit être considéré comme un produit de condensation du pyruvate d'ammonium, ou s'il est le produit de l'action de l'acide pyruvique sur son sel d'ammonium. Pour cela il importait de se procurer le pyruvate d'ammonium pur.

Berzelius [1]) dit de ce composé, qu'il est difficile de l'obtenir à l'état solide. Par évaporation à la température ordinaire d'une solution du pyruvate d'ammonium, obtenue par neutralisation de l'acide pyruvique avec du carbonate d'ammonium, il obtint une masse colorée en jaune, hygroscopique, insoluble dans l'éther et presque insoluble dans l'alcool.

Il est évident, parce que nous savons maintenant que les

---

[1]) Ann. der Phys. und Chem. Bd. XXXVI, p. 16.

sels de l'acide pyruvique se transforment facilement de cette manière, que le corps obtenu par BERZELIUS n'était pas le pyruvate d'ammonium.

J'ai réussi à me procurer le pyruvate d'ammonium, cristallisé en des aiguilles, par une précipitation directe. On ajoute à un mélange refroidi de 25 gr. d'acide pyruvique (fract. 50°—90°) et 25 gr. d'alcool de 99 p. 100, 18 gr. de carbonate d'ammonium en une fois. Quand le courant de bioxyde de carbone vient à cesser, on décante rapidement la solution et on la précipite par l'éther. Une masse cristalline se forme, composée d'aiguilles blanches qui, après un lavage à l'alcool et l'éther, sont séchées sur de l'acide sulfurique. En la séchant la masse se colore toujours un peu en rouge. (Cette matière colorante rouge devient jaune par les alcalis; les acides font virer la couleur de nouveau au rouge). La solution des cristaux dans l'eau est neutre. On peut aussi se procurer ce sel de l'acide pyruvique du point de fusion de 13°. On ajoute à un mélange de 20 gr. d'acide et 10 gr. d'alcool de 84 p. 100, 12 gr. de carbonate d'ammonium et l'on précipite cette solution avec de l'éther. Les cristaux se boursouflent à $\pm$ 50°. Ils sont très solubles dans l'eau; cette solution donne par échauffement du bioxyde de carbone.

Les analyses donnèrent les résultats suivants.

0.4068 gr. donnèrent 0.5166 gr. CO_2 et 0.2586 gr. H_2O.
0.5281 „ „ 58 c. c. d'azote à 8.5° et sous une pression de 747.3 m. m.

Trouvé		Calculé pour $C_3H_3O_3(AzH_4)$
34.63	C	34.38
7.07	H	6.66
13.16	Az	13.33

Un dosage de l'acide pyruvique comme phénylhydrazone donna le résultat, que 70 p. 100 de la quantité théorique d'acide pyruvique étaient précipités comme phénylhydrazone.

0.3806 gr. donnèrent 0.4731 gr. de phénylhydrazone et le liquide filtré mesura 100 c. c.

Le sel était déjà décomposé un peu et coloré en rouge. Le point de fusion de la phénylhydrazone était de 180° après recristallisation dans de l'alcool. Le point de fusion de la phénylhydrazone de l'acide pyruvique est de 192° selon M. E. Fischer [1]), de 185° selon M.M. Japp et Klingemann [2]).

X.

Décomposition du pyruvate d'ammonium.

Nous avons déjà vu, que le pyruvate d'ammonium n'a pas une grande stabilité. Il se décompose déjà, quoique lentement, à l'état sec en se colorant en rouge; en solution la décomposition est plus rapide. Une solution de pyruvate d'ammonium, incolore, placée sur de l'acide sulfurique, commence après quelques jours à se colorer en rouge, et cette coloration devient de jour en jour plus intense. A la fin la masse devient visqueuse, et des bulles de gaz (peut-être du bioxyde de carbone) se dégagent et font gonfler la masse. Une quantité pesée de pyruvate d'ammonium fut placée sous une cloche avec de l'eau; la masse se liquéfia en un jour; du liquide rouge se dégagèrent des bulles de gaz. Ce liquide, placé ensuite sous un exsiccateur, devint lentement gommeux. Ces manipulations furent répétées une fois. 1.5162 gr. de pyruvate d'ammonium avaient perdu après la première liquéfaction et le desséchement suivant 0.3265 gr., et après la seconde manipulation encore 0.0087 gr. La perte totale était donc 0.3352 gr. $= \pm 22$ p. 100. Cette masse sirupeuse, transparente, contenait encore de petits groupes de cristaux microscopiques. La masse se liquéfia à

---

[1]) Ber. XVII, p. 578.
[2]) Ber. XX, p. 3285.

l'air et la quantité des cristaux augmenta un peu. Il s'était donc formé deux corps. Les petits cristaux pourraient être le sel d'ammonium de l'acide α-acétaminopropionique. L'expérience suivante prouve que cela n'est pas le cas. La partie gluante, obtenue des 1.5162 gr. de pyruvate d'ammonium, fut dissoute dans de l'alcool de 84 p. 100 et les cristaux ainsi débarrassés en grande partie de ce composé poisseux furent séchés entre du papier buvard et ensuite recristallisés dans de l'eau. Ils donnèrent avec du nitrate d'argent un précipité blanc, gélatineux. Ces aiguilles n'étaient donc pas le sel d'ammonium de l'acide α-acétaminopropionique. La solution alcoolique fut séchée sous l'exsiccateur; elle devenait gommeuse, mais ne contenait pas de cristaux.

Une analyse élémentaire a donné le résultat suivant.

0.3035 gr. donnèrent 0.5712 gr. CO_2 et 0.1947 gr. H_2O.

Trouvé	Calculé pour $C_{11}H_{24}Az_4O_8$
C 39.49	38.82
H 7.14	7.06

Or on a:

$$C_{11}H_{24}Az_4O_8 = 4CH_3COCOOAzH_4 - CO_2 - 2H_2O.$$

Suivant cette équation la perte en bioxyde de carbone et en eau doit être de 19 p. 100; on trouva 22 p. 100. Une solution d'acide pyruvique, neutralisée avec du carbonate d'ammonium, a donné le même résultat; le sel d'ammonium de l'acide α-acétaminopropionique ne fut pas trouvé. Il résulte de cette recherche provisoire, que le pyruvate d'ammonium ne donne pas le sel d'ammonium de l'acide α-acétaminopropionique et que, par conséquent, ce dernier acide doit être considéré comme le produit de l'action de l'acide pyruvique sur le pyruvate d'ammonium. Je poursuivrai ces recherches.

XI.

Appendice.

J'ai trouvé encore deux composés différents dans les eaux-mères de l'acide α-acétaminopropionique (en le préparant de l'acide pyruvique). L'eau-mère se solidifie presque totalement à l'air; une petite quantité cependant reste sirupeuse; elle n'a pas encore été examinée. La partie solide contenait des cristaux magnifiques d'acide α-acétaminopropionique, et aussi deux autres corps, cristallisés en aiguilles microscopiques. Pour séparer ces composés de l'acide α-acétaminopropionique, on fait bouillir la masse solide avec de l'alcool de 99 p. 100. (En traitant avec de l'alcool de 84 p. 100, une partie des aiguilles se dissolvent, et se déposent en grande partie après refroidissement). L'acide α-acétaminopropionique se dissout; la solution aqueuse du résidu presque incolore est neutralisée à chaud avec du carbonate de baryte; après filtration, il se forme des aiguilles brillantes d'un sel de baryte. Quand ces cristaux n'augmentent plus, et que la solution est presque tout à fait refroidie, ils sont recueillis sur un filtre et lavés quelques fois avec de l'eau froide. Ensuite ils sont recristallisés dans de l'eau chaude. Ils sont très difficilement solubles dans l'eau froide; la solution chaude les dépose presque totalement par le refroidissement. Ce sel de baryte sera nommé Ba I. Par l'évaporation lente de la solution, dans laquelle les aiguilles de Ba I s'étaient formées, on obtient après quelque temps des aiguilles très minces, ressemblant à de la moisissure ordinaire. En décantant la solution et en l'évaporant un peu, ce second sel de baryte, nommé Ba II, se sépare à l'état presque pur. Pour le purifier, on le traite avec de l'eau froide; un peu de Ba I reste indissous. Ensuite on évapore la solution en partie et on la décante aussitôt que quelques aiguilles de Ba II viennent de se former. Par évaporation de cette solution le composé Ba II est obtenu à l'état un peu plus pur. On doit cepen-

dant recristalliser quelques fois de la manière indiquée ci-dessus avant que le sel soit tout à fait blanc et pur. J'ai déjà obtenu les résultats suivants avec ces deux composés.

L'acide de Ba I.

Le composé Ba I, séché à l'air, possède selon la détermination suivante 21.46 p. 100 de Ba.

0.3449 gr. donnèrent 0.1258 gr. $BaSO_4$.

En précipitant la baryte comme $BaSO_4$ avec la quantité calculée d'acide sulfurique dilué, on a obtenu l'acide libre. Il cristallise en aiguilles et se décompose à 220° en se boursouflant.

0.4814 gr. donnèrent 0.7169 gr. CO_2 et 0.2779 gr. H_2O.
0.5306 gr. donnèrent 36 c. c. d'azote à 7°.7 et sous une pression de 742.2 m. m.

Trouvé		Calculé pour $C_6H_{11}AzO_5$
40.62	C	40.68
6.43	H	6.21
8.09	Az	7.91

L'acide n'est pas décomposé par échauffement avec l'acide sulfurique dilué. 0.5315 gr. du sel de baryte (Ba I) furent bouillis pendant deux heures avec de l'acide sulfurique dilué. La solution fut neutralisée ensuite avec du carbonate de baryte et évaporée partiellement après filtration. Les aiguilles de Ba I se formèrent après refroidissement. On a obtenu après séchage entre du papier buvard 0.5084 gr. de Ba I. Ainsi l'acide n'avait pas été décomposé. Il en résulte, que les restes d'acide pyruvique dans l'acide de Ba I ne sont pas liés par l'azote. L'acide donne facilement la réaction à l'iodoforme; il contient un groupe CH_3.

Par l'oxydation de la solution neutre avec le permanganate de potassium, il se forma du bioxyde de carbone, de l'acide formique, de l'acide acétique et de l'ammoniaque. Les sels suivants ont encore été examinés.

Le sel acide de baryte (Ba I) cristallise en de grands prismes transparents, difficilement solubles dans l'eau froide.

La solution aqueuse est neutre.

I. 0.3449 gr. (séchés à l'air) donnèrent 0.1258 gr. $BaSO_4$.

II. 0.7386 gr. (séchés à l'air) donnèrent 0.5981 gr. CO_2 et 0.3911 gr. H_2O.

III. 1.4488 gr. (séchés à l'air) perdirent en poids sur de l'acide sulfurique 0.1655 gr.

Trouvé:				Calculé pour: $(C_6H_{10}AzO_5)_2Ba + 8H_2O$
I.	II.	III.		
21.46			Ba	21.64
	22.08		C	22.76
	5.89		H	5.70
		11.42	$4H_2O$	11.38

IV. 1.2833 gr. (séchés sous l'exsiccateur, voir III) perdirent en poids par échauffement au bain-marie 0.1515 gr.

Trouvé:		Calculé pour: $(C_6H_{10}AzO_5)_2Ba + 4H_2O$
11.80	$3^1/_2 H_2O$	11.23

V. 0.4854 gr., séchés au bain-marie, donnèrent 0.2280 gr. $BaSO_4$.

VI. 0.3846 gr. „ „ „ „ „ 0.1786 gr. $BaSO_4$.

VII. 1.1318 gr. „ „ „ „ (voir IV), perdirent en poids par échauffement à ± 100° 0.0219 gr.

Trouvé:				Calculé pour: $(C_6H_{10}AzO_5)_2Ba + {}^1/_2 H_2O$
V.	VI.	VII.		
27.27	27.30		Ba	27.51
		1.93	${}^1/_2 H_2O$	1.81

VIII. 0.4920 gr., séchés à ± 100°, donnèrent 0.2323 gr. $BaSO_4$.

Trouvé:		Calculé pour: $(C_6H_{10}AzO_5)_2Ba$
27.76	Ba	28.02

La solubilité dans l'eau a été déterminée par évaporation sous l'exsiccateur de 10 c.c. d'une solution saturée à 9°. On a trouvé qu'il se trouve dans 10 c. c. de la solution, saturée à 9°, 1.345 gr. $(C_6H_{10}AzO_5)_2Ba + 4H_2O =$ $= 1.517$ gr. $(C_6H_{10}AzO_5)_2Ba + 8H_2O$.

On obtient par addition de la quantité calculée d'eau de baryte à une solution chaude, saturée, de Ba I, le sel neutre de baryte en des aiguilles très minces.

Le sel neutre d'argent est un précipité amorphe, deve-

nant cristallin en peu de temps. On l'obtient en précipitant une solution alcaline du sel de sodium avec du nitrate d'argent, et en employant une telle quantité d'hydrate de sodium, que l'addition de nitrate d'argent ne donne pas encore de précipité d'oxyde d'argent.

1.1446 gr. perdirent en poids sur de l'acide sulfurique 0.0504 gr.

Trouvé:		Calculé pour: $C_6 H_9 Az O_5 Ag_2 + H_2 O$
4.40	$H_2 O$	4.43

0.3223 gr., séchés sur de l'acide sulfurique, donnèrent 0.1781 gr. Ag.

Trouvé:		Calculé pour: $C_6 H_9 Az O_5 Ag_2$
55.26	Ag	55.17

L'acide de Ba II.

Séché à l'air Ba II contient 21.59 p. 100 de Ba.

0.2431 gr. donnèrent 0.0893 gr. $Ba S O_4$.

L'acide libre, préparé de la même manière que l'acide de Ba I, cristallise en de petits prismes, ressemblant à des rhomboèdres, qui se forment quand la solution est évaporée. Il donne déjà à la température ordinaire la réaction à l'iodoforme. Le point de décomposition est environ 208°.

I. 0.3989 gr. donnèrent 0.5388 gr. $C O_2$ et 0.2441 gr. $H_2 O$.
II. 0.4404 gr. „ 0.5989 gr. $C O_2$ et 0.2737 gr. $H_2 O$.
III. 0.4919 gr. „ 30 c. c d'azote à 10°.9 et sous une pression de 741.4 m. m.

Trouvé:				Calculé pour: $C_6 H_{13} Az O_6$
I.	II.	III.		
36.84	37.09		C	36.92
6.73	6.92		H	6.66
		7.19	Az	7.18

Le composé contient une molécule d'eau de cristallisation.

1.0320 gr. perdirent en poids à 100° 0.0932 gr. (dans un courant d'air sec).

Trouvé:		Calculé pour: $C_6 H_{11} Az O_5 + H_2 O$
9.03	$H_2 O$	9.23

0.4357 gr., séchés à 100°, donnèrent 0.6489 gr. CO_2 et 0.2579 gr. H_2O.

Trouvé:		Calculé pour: $C_6H_{11}AzO_5$
40.57	C	40.68
6.59	H	6.21

L'acide est décomposé par l'acide sulfurique dilué, bouillant. Les corps, qui se forment ainsi, n'ont pas encore été isolés.

Les sels suivants ont été examinés.

Le sel acide d'ammonium, obtenu par évaporation d'une solution de l'acide dans de l'ammoniaque, employée en excès, cristallise en aiguilles. La solution aqueuse est neutre.

0.6571 gr. donnèrent 0.8204 gr. CO_2 et 0.4539 gr. H_2O.
0.3524 gr. „ 37.75 c. c. d'azote à 7°.65 sous une pression de 754.4 m. m.

Trouvé:		Calculé pour: $C_6H_{10}AzO_5(AzH_4) + H_2O$
34.05	C	33.96
7.69	H	7.54
13.—	Az	13.21

Il possède une molécule d'eau de cristallisation.

0.2939 gr., chauffés à 100—110°, perdirent en poids 0.0244 gr.

Trouvé:		Calculé pour: $C_6H_{10}AzO_5(AzH_4) + H_2O$
8.30	H_2O	8.49.

Le sel acide de baryte (Ba I) cristallise en aiguilles très minces, ressemblant à de la moisissure ordinaire.

0.2431 gr. donnèrent 0.0893 gr. $BaSO_4$.
0.4314 gr. perdirent sur de l'acide sulfurique en poids 0.0881 gr.

Trouvé:		Calculé pour: $(C_6H_{10}AzO_5)_2Ba + 8H_2O$
21.59	Ba	21.65
20.42	$7H_2O$	19.90

Le sel acide d'argent, obtenu par addition d'une solution de nitrate d'argent à la solution du sel acide d'ammonium, est un précipité amorphe, devenant cristallin en quelques instants. Au microscope on voit des aiguilles minces, réunies en forme de sphères. Il est un peu soluble dans l'eau.

0.3972 gr. donnèrent 0.1418 gr. Ag.

Trouvé:		Calculé pour: $C_6H_{10}AzO_5Ag + H_2O$
35.70	Ag	35.69

Il perd son eau de cristallisation déjà sur de l'acide sulfurique.

0.4109 gr., séchés dans l'exsiccateur, donnèrent 0.3812 gr. CO_2 et 0.1345 gr. HO_2.

Trouvé		Calculé pour $C_6H_{10}AzO_5Ag$.
25.30	C	25.38
3.64	H	3.53

On a donc trouvé dans les eaux-mères de la préparation de l'acide α-acétaminopropionique deux composés cristallisés, c'est à dire:

$$C_6H_{11}AzO_5 \text{ et } C_6H_{11}AzO_5 + H_2O.$$

Ils sont isomériques, dérivés de l'acide pyruvique selon l'équation suivante:

$$2\,C_3H_4O_3 + AzH_3 + 2\,H = C_6H_{11}AzO_5 + H_2O.$$

Il n'est pas encore possible de donner une formule de structure pour ces composés.

XII.

Abrégé des résultats.

1. L'action de l'acide pyruvique sur le pyruvate d'ammonium fait naître l'acide α-acétaminopropionique.
2. On peut donner une interprétation de la formation de ce composé, en supposant que le pyruvate d'ammo-

nium est tautomérique avec l'acide α-amino-oxy-propionique, corps hypothétique, dérivé de l'acide pyruvique, comme l'hydroxéthylidène-amine de l'aldéhyde. (Voir p. 265 etc.)

Ainsi

$$CH_3COCOOAzH_4 \rightleftarrows CH_3\overset{OH}{\underset{AzH_2}{C}}COOH$$

3. Cette interprétation nous mène à l'hypothèse, que l'ammoniaque s'unit de préférence de la manière suivante à des composés, renfermant le groupe $-C\overset{O}{\lessgtr}$

$$R-C\overset{O}{\lessgtr}R' + AzH_3 = R-\overset{OH}{\underset{AzH_2}{C}}-R'$$

On a pour cette hypothèse les arguments suivants (la plupart n'ont qu'une valeur théorique):

a. $R' = H$. La formation de l'éthylidène-imine en partant de l'aldéhyde peut être expliquée en supposant que l'ammoniaque s'unit en premier lieu à l'aldéhyde en formant l'hydroxéthylidène-amine (p. 259).

b. La supposition, que par l'action de l'ammoniaque sur l'acétone l'hydroxpropylidène-amine se forme en premier lieu, donne une explication de la formation de la diacéton- et de la triacétonamine (p. 260).

c. $R' = COOH$. On peut se rendre compte de la formation de l'acide α-acétaminopropionique de l'acide pyruvique, en supposant que le pyruvate d'ammonium est tautomérique avec l'acide α-amino-oxy-propionique, et ce dernier composé est dérivé de l'acide pyruvique de la manière indiquée ci-dessus (p. 265). On peut expliquer d'une manière analogue la formation de la phénylacétylphénylalanine (p. 274).

d. $R' = OR''$. Cette hypothèse rend facilement compte de la transformation de l'éther d'un acide en amide:

$$R-C\begin{matrix}=O\\-O-C_2H_5\end{matrix} + AzH_3 = R-\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{AzH_2}{|}}{C}}-O-C_2H_5 =$$

$$R-C\begin{matrix}=O\\-AzH_2\end{matrix} + C_2H_5OH.$$

Peut-être doit-on considérer le sel d'ammonium d'un acide comme un mélange des deux tautomères suivants:

$$R-C\begin{matrix}=O\\-O-AzH_4\end{matrix} \rightleftharpoons R-C\begin{matrix}\diagup OH\\ -OH\\ \diagdown AzH_2\end{matrix}$$

Un corps de la seconde formule, formée selon notre hypothèse, peut donner facilement l'amide, sans qu'il soit nécessaire de supposer que le composé se divise en deux restes.

4. La formation de l'acide α-acétaminopropionique de l'acide pyruvique vient à l'appui de l'hypothèse de M.M. Erlenmeyer Jun. et Kunlin, que le groupe

$$-CHOH-AzH-\underset{|}{C}OH-COOH$$

se transforme par migration intramoléculaire en

$$-C\begin{matrix}=O\\-AzH-\underset{|}{C}H-COOH\end{matrix} + H_2O.$$

5. On n'a pas trouvé le sel d'ammonium de l'acide α-acétaminopropionique en décomposant le pyruvate d'ammonium. (X).
6. L'acide α-acétaminopropionique est obtenu par échauffement de l'α-alanine et de l'anhydride acétique (en évitant un excès de ce dernier) à $\pm$ 70°. (VI).
7. Les propriétés cristallographiques et optiques de l'acide α-acétaminopropionique ont été déterminées. (VII).
8. Le pyruvate d'ammonium a été préparé sous forme d'aiguilles minces. (IX).

9. On a isolé des eaux-mères, obtenues par l'action de l'acide pyruvique sur le pyruvate d'ammonium, deux composés, dont les formules empiriques sont:

$$C_6H_{11}AzO_5 \text{ et } C_6H_{11}AzO_5 + H_2O. \text{ (XI).}$$

10. La préparation de l'acide pyruvique a été modifiée en combinant la méthode de M. DE VISSER avec celle de M. SIMON. (I).
11. La quantité d'acide pyruvique dans les diverses fractions a été déterminée comme phénylhydrazone. (II).

Utrecht, Juin 1900.

Laboratoire de
Chimie organique de l'Université.

Sur la maléinanilide,

PAR *M.M.* W. A. VAN DORP ET P. M. VAN HAARST.

En chauffant l'anhydride maléique avec de l'aniline et de l'eau M. MICHAEL [1]) obtint un corps, cristallisant en aiguilles et dont le point de fusion fut trouvé de 211° à 212°. Il le décrivit sous le nom de maléinanilide $\begin{array}{l} CH-CO.AzH.C_6H_5 \\ \| \\ CH-CO.AzH.C_6H_5 \end{array}$.

M.M. ANSCHUETZ et WIRTZ [2]) prouvèrent plus tard, que cette substance est l'anile de l'acide phénylaspartique:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.AzH-CH-CO \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad CH_2-CO \end{array} \Big\rangle Az.C_6H_5.$$

Dans le traité de chimie organique de M. BEILSTEIN (3e édition) [3]) le corps en question se trouve décrit comme maléinanilide et comme anile de l'acide phénylaspartique.

Nous avons obtenu la véritable maléinanilide comme produit de l'action de l'oxychlorure de phosphore sur l'acide

---

[1]) American Chemical Journal XI, p. 183.

[2]) Annales de LIEBIG, 239, p. 137.

[3]) Tome II, p. 417 et 437.

maléinophénylamidoïque $\begin{array}{l} CH-CO.AzH.C_6H_5 \\ \| \\ CH-COOH \end{array}$ de M. ANSCHUETZ [1]). Notre but était de préparer une isoïmide [2]) de l'acide maléique, qui cependant n'a pu être isolée. La réaction est assez compliquée. Il se forme un corps $C_{16}H_{14}Az_2O_2 + PO\begin{smallmatrix}Cl_2\\OH\end{smallmatrix}$ qui, par l'action de l'eau, se décompose; ce qui reste indissous correspond à la formule $C_{16}H_{14}Az_2O_2$. Cette dernière substance se transforme par l'action de la chaleur en fumaranilide [3]); l'acide chlorhydrique méthylalcoolique donne comme produit primaire la maléinanile [4]). Le corps $C_{16}H_{14}Az_2O_2$ isolé par nous est la maléinanilide $\begin{array}{l} CH-CO.AzH.C_6H_5 \\ \| \\ CH-CO.AzH.C_6H_5 \end{array}$, qui n'avait pas encore été décrite.

Voici les détails de nos expériences.

Action de l'oxychlorure de phosphore sur l'acide maléinphénylamique.

L'acide maléinphénylamique fut préparé selon la méthode de M. ANSCHUETZ [5]), en mélangeant en solution éthérique des quantités équivalentes d'anhydride maléique et d'aniline. Quand on chauffe l'acide à 100° pendant quelques minutes avec six fois son poids d'oxychlorure de phosphore, il se dissout; en ajoutant du sulfure de carbone au liquide refroidi des aiguilles jaunes se déposent; elles sont lavées à l'éther

---

[1]) Ber. **20**, p. 3214. Voir aussi Annales de LIEBIG **259**, p. 141.

[2]) Sur les isoïmides voir ce Recueil XII, p. 12; XIII, p. 93; XIV, p. 252.

[3]) ANSCHUETZ. Annales de LIEBIG **239**, p. 138.

[4]) l. c. p. 141.

[5]) l. c.

et séchées sur de l'acide sulfurique. Leur composition correspond à la formule [1])

$$C_{16}H_{14}Az_2O_2 + PO_2Cl_2H.$$

I. 0.2822 gr. donnèrent 0.4940 gr. CO_2 et 0.1010 gr. H_2O.
II. 0.3343 „ analysés selon la méthode KJELDAHL, ont saturé 17.3 c. c. de HCl $\frac{1}{10}$N.
III. 0.5368 gr. donnèrent 0.1500 gr. $Mg_2P_2O_7$ [2]).
IV. 0.6325 „ „ 0.4431 „ $AgCl$ [2]).
V. 0.303 „ „ 0.519 „ CO_2 et 0.108 gr. H_2O.
VI. 0.2613 „ „ 0.1867 „ $AgCl$.

Trouvé							Calculé pour
I.	II.	III.	IV.	V.	VI.		$C_{16}H_{15}N_2PCl_2O_4$
47.7	—	—	—	46.7	—	C	47.9
4.—	—	—	—	4.—	—	H	3.7
—	7.2	—	—	—	—	Az	7.—
—	—	7.8	—	—	—	P	7.7
—	—	—	17.3	—	17.7	Cl	17.7

Les aiguilles se dissolvent à chaud dans l'oxychlorure de phosphore; en ajoutant à la solution du sulfure de carbone, elles se déposent de nouveau. Les analyses V et VI ont rapport à une substance, recristallisée de la sorte.

Chauffées en tube capillaire les aiguilles se décomposent environ à 145° en se colorant en brun. Elles sont très instables; l'eau froide les décompose; dans la solution on peut démontrer la présence des acides chlorhydrique et phosphorique; ce qui reste indissous est de la maléinanilide. Cette réaction est à peu près quantitative; 4.6 gr., lavés à l'eau froide, ont laissé comme résidu 2.15 gr. d'anilide, ou 68.5 p. 100 du poids de la substance employée; calculé 66.3 p. 100.

Maléinanilide. La préparation de ce corps vient d'être décrite; on le purifie en le cristallisant une ou deux fois dans l'alcool éthylique.

---

[1]) M. WALLACH a obtenu des substances analogues; voir Annales de LIEBIG 184, p. 1; 214, p. 193.

[2]) La substance fut décomposée par l'eau; dans le filtratum on dosa les acides phosphorique et chlorhydrique.

I. 0.3205 gr., séchés à 90°—100°, donnèrent 0.8476 gr. CO_2 et 0.1582 gr. H_2O.

II. 0.2826 gr. donnèrent $23^1/_2$ c. c. d'azote à 5° et sous une pression de 780 m. m.

Trouvé			Calculé pour
I.	II.		$C_{16}H_{14}Az_2O_2$
72.1	—	C	72.2
5.5	—	H	5.3
—	10.4	Az	10.5

Le point de fusion de la maléinanilide varie quelque peu selon les circonstances, la substance commençant à se transformer en fumaranilide à la température de fusion. Quand la température du bain s'élève assez vite, la diphényldiamide de l'acide maléique fond ordinairement à environ 175° et commence à se figer bientôt après; quelquefois cependant nous avons observé des points de fusion situés plus haut (180°).

La maléinanilide se dissout facilement à chaud dans les alcools méthylique et éthylique; par le refroidissement des tablettes et des prismes se déposent. Elle est peu soluble dans le benzène et dans l'éther éthylique anhydre; l'éther saturé d'eau la dissout plus facilement. La potasse caustique la dissout à chaud; en acidulant la solution un acide se dépose, dont le point de fusion correspond à peu près à celui de l'acide maléinophénylamidoïque. Quand on ajoute à une solution de l'anilide dans l'alcool méthylique anhydre de l'acide chlorhydrique méthylalcoolique, il se dépose des aiguilles dont la composition [1]) correspond à la formule $C_{16}H_{14}Az_2O_2 + HCl$. C'est le

Chlorhydrate de la maléinanilide. Outre de la manière qui vient d'etre décrite on obtient ce corps en dissol-

[1]) L'isomère de la maléinanilide, pour lequel M. Anschuetz a prouvé la formule $C_6H_5.AzH\begin{array}{l}\diagup CH-CO \diagdown \\ \quad | \\ \quad CH_2-CO\end{array}AzC_6H_5$, donne aussi un chlorhydrate. En ajoutant à la phénylasparginanile de l'alcool méthylique et quelques gonttes d'acide chlorhydrique méthylalcoolique, elle se dissout. L'éther éthylique anhydre précipite de cette solution un corps incolore, qui fut séché sur de l'acide sulfurique et de la chaux vive,

vant à chaud dans l'alcool méthylique anhydre la combinaison $C_{16}H_{14}Az_2O_2 + PO_2Cl_2H$, et en ajoutant de l'éther éthylique anhydre. Les aiguilles jaunes du chlorhydrate sont séchées sur de l'acide sulfurique et de la chaux vive. Les analyses I et II ont rapport à une substance, préparée selon la seconde méthode, III et IV à un sel, obtenu de la maléinanilide.

I. 0.2160 gr. donnèrent 0.5036 gr. CO_2 et 0.0973 gr. H_2O.
II. 0.3164 „ „ 24³/₄ c. c. d'azote à 7° et sous une pression de 759 m. m.
III. 0.2671 gr. donnèrent 0.6152 gr. CO_2 et 0.1224 gr. H_2O.
IV. 0.3160 „ „ 0.1418 „ AgCl.

Trouvé					Calculé pour
I.	II.	III.	IV.		$C_{16}H_{14}Az_2O_2 + HCl$
63.6	—	62.8	—	C	63.5
5.—	—	5.1	—	H	5.—
—	9.5	—	—	Az	9.3
—	—	—	11.1	Cl	11.7

Chauffé en tube capillaire le chlorhydrate de la maléinanilide commence à se décomposer dès 160° environ. L'eau froide le décompose; de la maléinanilide reste indissoute.

Maléinanile. En chauffant pendant quelque temps avec de l'alcool méthylique le chlorhydrate que nous venons de décrire, il se dissout en se décomposant en maléinanile et en chlorhydrate d'aniline, suivant l'équation:

Il perd lentement de l'acide chlorhydrique. Sa composition correspond à peu près à la formule $C_{16}H_{14}Az_2O_2 + HCl$.

I. 0.2192 gr. donnèrent 0.5015 gr. CO_2 et 0.1006 gr. H_2O.
II. 0.2718 „ „ 0.1185 „ AgCl.

Trouvé			Calculé pour
I.	II.		$C_{16}H_{14}Az_2O_2 + HCl$
62.4	—	C	63.5
5.1	—	H	5.—
—	10.8	Cl	11.7

En traitant cette combinaison avec de l'eau, elle se décompose. L'acide chlorhydrique entre en solution, tandis que la phénylasparaginanile reste indissoute.

$$\begin{array}{l} CH-CO.AzH.C_6H_5 \\ \| \\ CH-CO.AzH.C_6H_5HCl \end{array} = \begin{array}{l} CH-CO \\ \| \\ CH-CO \end{array} > AzC_6H_5 + C_6H_5.AzH_2HCl.$$

Pour préparer l'anile nous avons opéré de la manière suivante. Le chlorhydrate est bouilli avec sept fois son poids d'alcool méthylique absolu. Quand la moitié environ de l'alcool s'est évaporé, on ajoute au liquide son volume d'eau; par le repos des aiguilles jaunes de maléinanile se déposent, qui sont recristallisées dans l'alcool méthylique aqueux. Comme M. Anschuetz [1]) nous avons trouvé le point de fusion de 90° à 91°.

0.3363 gr. ont donné 23 c. c. d'azote à 16° et sous une pression de 768 m. m.

Trouvé		Calculé pour $C_{10}H_7AzO_2$
8.1	Az	8.1

La maléinanile qui, comme nous venons de le dire, est formée par l'action de l'acide chlorhydrique méthylalcoolique sur la maléinanilide, est décomposée à son tour par cet acide avec formation de l'éther maléinophénylamique

$$\begin{array}{l} CH-CO.AzH.C_6H_5 \\ \| \\ CH-COOCH_3 \end{array}$$ [2]).

Fumaranilide. Comme nous le disions plus haut, la maléinanilide fondue se transforme en fumaranilide. Le produit de la réaction fut purifié en le recristallisant à plusieurs reprises dans du nitrobenzène et en lavant les cristaux avec du benzène. Il se dépose en aiguilles dont le point de fusion fut trouvé à 312°; préalablement la substance commence à se noircir. Sa composition correspond à la formule $C_{16}H_{14}Az_2O_2$.

---

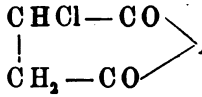
[1]) l. c.

[2]) Ce Recueil XVII, p. 198.

I. 0.2232 gr. donnèrent 0.5865 gr. CO_2 et 0.1069 gr. H_2O.
II. 0.2135 „ , dosés selon la méthode KJELDAHL, saturèrent 16.1 c. c. de HCl $\frac{1}{10}N$

Trouvé I.	Trouvé II.		Calculé pour $C_{16}H_{14}Az_2O_2$
71.7	—	C	72.2
5.3	—	H	5.3
—	10.6	Az	10.5

Phénylimide de l'acide monochlorosucciniique



AzC_6H_5. Nous avons isolé de la liqueur-mère de la préparation de la combinaison $C_{16}H_{14}Az_2O_2 + PO_2Cl_2H$ cette anile qui ne semble pas encore avoir été décrite. La liqueur-mère est additionnée d'eau; une réaction assez violente a lieu; par le repos, une masse jaunâtre se dépose que l'on filtre à la trompe et à laquelle on ajoute de l'eau bouillante. Après le refroidissement on traite le résidu à chaud avec de l'alcool dilué (1 p. d'alcool sur 3 p. d'eau). De la maléinanilide reste indissoute; par le refroidissement de la solution de petites aiguilles incolores de monochloro-succinanile se déposent, que l'on purifie par cristallisation réitérée dans l'alcool. Leur composition correspond à la formule $C_{10}H_8AzClO_2$.

I. 0.2400 gr. donnèrent 0.5034 gr. CO_2 et 0.0812 gr. H_2O.
II. 0.3670 „ „ 21 c. c. d'azote à 13° et sous une pression de 767 m. m.
III. 0.2572 gr. donnèrent (analysés suivant Carius) 0.1724 gr. $AgCl$.

Trouvé I.	Trouvé II.	Trouvé III.		Calculé pour $C_{10}H_8AzClO_2$
57.2	—	—	C	57.3
3.8	—	—	H	3.8
—	6.8	—	Az	6.7
—	—	16.6	Cl	16.9

Le corps se fond de 118° à 119°.

Amsterdam.

Sur la vitesse de la migration intramoléculaire des bromamides sous l'influence d'un alcali,

PAR *M.M.* W. VAN DAM ET J. H. ABERSON.

Dans une note précédente [1]) sur l'action de l'hypobromite de potasse sur les amides des acides oxybenzoïques, l'un de nous a déjà mentionné le fait, que la migration intramoléculaire des bromamides sous l'influence d'une lessive de potasse est une réaction de premier ordre. Elle satisfait donc à l'équation connue pour ces réactions:

$$K t = \log \frac{A}{A - x}.$$

Dans la même communication se trouvent quelques chiffres pour démontrer cette proposition pour ce qui concerne l'anisoyl- et la benzbromamide. En poursuivant ces recherches, nous nous sommes bornés préalablement à la benzbromamide, dont la préparation à l'état pur est très facile. Il nous paraissait intéressant d'étudier en premier lieu la question suivante: Quel est le rapport entre la vitesse de la réaction et la concentration de la potasse caustique?

On pourrait s'attendre à une accélération de la réaction,

---

[1]) Ce Rec. XVIII, p. 408.

proportionnelle à l'augmentation des ions — OH dans la solution alcaline; dans ce cas, cette réaction serait analogue à l'inversion du saccharose par les acides, l'action de l'alcali étant catalytique, tout comme celle des acides dans l'autre cas. Et comme l'inversion du saccharose a été un moyen pour déterminer la force des acides par la voie dynamique, ainsi l'action des alcalis sur les bromamides pourrait donner les mêmes valeurs pour les bases.

La seule réaction étudiée, où l'alcali n'est que l'agent catalytique, c'est la transformation de l'hyoscyamine en atropine [1]; pourtant dans cette réaction se montre une action secondaire, qui empêche d'obtenir des chiffres exacts. C'est de cette dernière réaction que M. Nernst a dit dans la dernière édition de son livre: „Theoretische Chemie vom Standpunkte.... u. s. w."

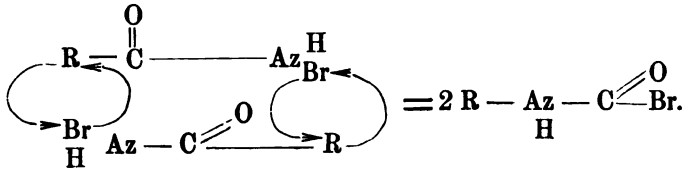
„Sie (diese Reaktion) würde ein ausgezeichnetes Mittel abgeben zur Untersuchung der Stärke der Basen, wenn nicht leider störende Nebenreaktionen die Sicherheit der Messungen erheblich beeinträchtigten und die schwächeren Basen nicht sich der Messung überhaupt entzögen."

Quoique nous n'ayons pas obtenu par nos investigations dans cette direction le résultat cherché, nous voulons pourtant communiquer ce que nous avons trouvé.

En premier lieu, par le fait même qu'il s'agit d'une réaction de premier ordre, on peut conclure, qu'il faut voir dans la transformation des bromamides une migration intramoléculaire, et non pas une réaction intermoléculaire. Comme l'on sait, M.M. Hoogewerff et Van Dorp, dès leurs premières recherches sur ce sujet, l'ont considérée comme intramoléculaire, ce qui est en concordance avec les résultats, obtenus avec toutes les bromamides, qui ont été étudiées plus tard. Ainsi que M. Hoogewerff nous l'a dit personnellement, il y a quelque temps, il n'est pas

[1]) Ber. d. D. Ch. Ges. 21, p. 2777.

impossible d'admettre la réaction intermoléculaire, suivant la formule:



Dans ce cas, la réaction ne pourrait être du premier ordre, deux molécules entrant en réaction; elle devrait être du second ordre.

L'étude dynamique de la réaction a donc démontré, sans aucun doute possible, que l'interprétation de M. H. et v. D. est la vraie. C'est un exemple, tant soit peu analogue à ce que M. VAN 'T HOFF a démontré en ce qui concerne la décomposition de PH_3 et AzH_3 par l'échauffement. On pourrait s'attendre à l'équation suivante pour cette réaction:

$$4\,AsH_3 = As_4 + 6\,H_2.$$

La réaction s'est pourtant montrée du premier ordre au lieu du quatrième; chacune des molécules AsH_3 se décompose en atomes, qui se combinent après pour former des molécules d'hydrogène et d'arsénic. La réaction ne se fait donc pas par le choc de 4 molécules d'AsH_3, comme l'indiquerait l'équation ci-dessus.

I. *Influence de la concentration de la lessive de potasse.*

Pour étudier l'influence de la concentration de l'alcali sur la vitesse de la réaction, nous avons fait une série de déterminations, en employant exclusivement la benzbromamide. La température était de 16° C. La manière d'opérer était la même que celle qui a été décrite brièvement dans la note précédente. 1 Gr. de benzbromamide est dissous

dans 100 c.M.^{3} d'une lessive de potasse titrée, se trouvant dans un petit ballon, muni d'un bouchon perforé, dans lequel se trouve une pipette de 10 c. c. m. Le ballon, bouché de la sorte, est introduit dans un thermostate, par lequel la température peut être réglée exactement. Après 15 à 20 minutes, 10 c. c. m. sont pipettés dans une solution d'acide chlorhydrique et d'iodure de potasse en excès, en notant le moment, où la solution alcaline est versée dans le liquide acide. La transformation de la bromamide s'arrête momentanément, une quantité équivalente d'iode étant mise en liberté, qui peut être titrée au moyen d'une solution d'hyposulfite de soude $^1/_{50}$ norm.

Le nombre trouvé de c. c. m. peut être substitué directement pour A, c. à. d. la concentration primitive, dans l'équation $Kt = \log \frac{A}{A - x}$, la valeur de K étant indépendante de A et de l'unité choisie pour la concentration. (En ce cas la concentration est donc exprimée en c. c. m. de la solution d'hyposulfite).

Ensuite, à des intervalles connus, on titre de nouvelles quantités de la bromamide (nous avons employé 10 c. c. m. dans tous les cas); le nombre de c. c. m. de l'hyposulfite donne directement la quantité de la bromamide non transformée (A — x).

En opérant de cette manière, on peut déterminer à la fois la vitesse de la réaction pour 4 à 6 différentes concentrations de l'alcali.

Il faut mentionner ici, que les restes des liquides alcalins, après disparition de toute la bromamide, ont été examinés en chaque cas quant à la présence d'acide carbonique; ce n'est que pour les concentrations les plus élevées, que l'on a trouvé de petites quantités d'acide carbonique [1]);

---

[1]) Par des expériences comparatives, nous avons trouvé, qu'il était superflu d'exclure soigneusement l'acide carbonique de l'air pendant l'expérience.

à la température de 16 C° (temp. du thermostate) la saponification de l'éther isocyanique se fait donc très lentement. Après avoir chauffé pendant quelques secondes, il se forme une grande quantité de carbonate de potasse. Dans les tables suivantes nous donnons les vitesses trouvées, en commençant par de la potasse deux fois normale (2 N). Température = 16° C.

I. Concentration 2 N.

Temps en minutes.	Nombre de c. c. du $Na_2S_2O_3$.	Constante de vitesse[1]).
0	40.6	—
33	(31.97)	(0.00314)
$89^1/_2$	19.6	— 353
149	12.06	— 354
186	9	— 352
$209^3/_4$	7.45	— 351
239	5.9	— 351
$281^1/_2$	4.3	— 346

Résultat: K = **0.00351.**

I*a*. Même concentration.

0	32.55	—
$31^3/_4$	25.25	0.00350
$78^3/_4$	17.05	— 356
131	11.1	— 356
$170^1/_4$	8.15	— 353
$221^1/_2$	5.3	— 356
$256^1/_4$	4	— 355

Résultat: K = **0.00354.**

II. Concentration $^{11}/_6$ N.

0	34.35	—
$33^1/_4$	26.6	0.00334
$78^3/_4$	18.65	— 336
$128^3/_4$	12.8	— 333
$176^1/_4$	8.85	— 334
$218^3/_4$	6.45	— 332
$262^3/_4$	4.6	— 332

Résultat: K = **0.003335.**

[1]) Les nombres calculés ne sont pas multipliés par le module.

III. Concentration $^{10}/_{6}$ N.

Temps en minutes.	Nombre de c. c. du $Na_2S_2O_3$.	Constante de vitesse.
0	36.4	—
34¼	28.3	0.00319
78½	(20.45)	(— 306)
177¼	10.05	— 315
220¼	7.3	— 316
263¾	5.3	— 317

Résultat: K = **0.003167.**

IV. Concentration $^{9}/_{6}$ N.

0	36.05	—
35¼	28.3	0.00300
78¾	21.05	— 296
178¾	10.7	— 300
224¼	7.8	— 296
264¼	5.8	— 300
328¼	3.75	— 300

Résultat: K = **0.00299.**

V. Concentration $^{8}/_{6}$ N.

0	34.85	—
35¼	27.7	0.00283
78	20.95	— 283
134¾	14.65	— 280
167	11.8	— 282
226½	8.05	— 281
263½	6.3	— 282
327½	4.1	— 283

Résultat: K = **0.00282.**

VI. Concentration $^{7}/_{6}$ N.

0	34.05	—
36	27.4	0 00262
79	21	— 266
176¼	11.65	— 264
226	8.5	— 267
263½	6.8	— 265
327	4.5	— 269

Résultat: K = **0.002655.**

VII*a*. Concentration: N.

Temps en minutes.	Nombre de c. c. du $Na_2S_2O_3$.	Constante de vitesse
0	33.3	—
42	26.1	0.00252
$75^3/_4$	21.45	— 252
$175^1/_4$	12.15	— 250
225	9.1	— 250
263	7.3	— 250
323	5.2	— 249

Résultat: K = **0.00250.**

b. Même concentration.

0	40.45	—
$33^1/_2$	33.3	0.00252
$87^1/_2$	24.55	— 248
$146^1/_2$	17.35	— 251
$187^1/_2$	13.75	— 250
$230^1/_2$	10.2	— 255
$278^1/_2$	8.2	— 249
$327^1/_2$	6.1	— 251

Résultat: K = **0.00251.**

VIII. Concentration $^5/_6$ N.

0	36.35	—
$37^1/_2$	29.7	0.00234
$93^1/_4$	21.95	— 235
$150^1/_2$	16.1	— 235
185	13.35	— 235
236	10.1	— 235
330	6.05	— 236
442	3.15	— 240

Résultat: K = **0.00236.**

IX. Concentration $^4/_6$ N.

0	36.05	—
$36^1/_2$	29.95	0.00220
$101^1/_4$	21.5	— 221
$184^1/_2$	14.1	— 221
235	10.75	— 223
330	6.65	— 222
440	3.45	(— 231)

Résultat: K = **0.00221.**

X*a*. Concentration $^3/_6$ N.

Temps en minutes.	Nombre de c. c. du $Na_2S_2O_3$.	Constante de vitesse.
0	36.8	—
36½	30.9	0.00208
100½	22.75	—208
184	15.2	—209
235	11.9	—207
329½	7.4	—210
439	4.3	—211

Résultat: K = **0.00209.**

b. Même concentration.

0	35.55	—
48¼	28.3	0.00205
77¾	24.7	—203
119	20.3	—204
183½	14.9	—206
247	10.95	—207
311	8.1	—207
386	5.55	—209
475	3.6	—209

Résultat: K = **0.00206.**

XI*a*. Concentration $^2/_6$ N.

0	31.5	—
63½	23.8	0.00191
150½	16.2	—192
199	12.9	—195
291½	8.35	—197
402½	4.9	—200

Résultat: K = **0.00195.**

b. Même concentration.

0	39.5	—
30½	34.65	0.00187
77½	28.15	—190
132½	22.1	—190
215	15.2	—193
278	11.4	—194
339½	8.65	—194
415	6.1	—195
503½	4	—197

Résultat: K = **0.00193.**

XII. Concentration $^1/_6$ N.

Temps en minutes.	Nombre de c. c. du $Na_2S_2O_3$	Constante de vitesse.
0	33.55	—
$45^3/_4$	27.8	0.00178
99	22.15	— 182
$189^1/_2$	15.15	— 182
245	11.8	— 185
309	8.9	— 186
381	6.35	— 190

Résultat: K = 0.00184.

XIII*a*. Concentration $^1/_{10}$ N.

0	38.3	—
29	34	0.00178
73	28.36	— 178
$127^1/_2$	22.7	— 178
217	15.25	— 180
$273^1/_2$	11.8	— 187
$335^1/_2$	8.95	— 188
409	6.3	— 191
495	4.15	— 194

b. Même concentration.

0	42.15	—
35	36.7	0.00172
82	29.4	— 190
$147^1/_2$	22.4	— 186
200	17.8	— 187
248	14.3	— 189
305	11.15	— 189
405	7	— 192

Résultat des deux expériences: K = 0.001865.

Il résulte de ces tables, que la vitesse de réaction s'accroît à mesure que la concentration de l'alcali est plus grande. Dans les tables X—XIII on voit que la valeur de K s'accroît régulièrement pendant l'expérience, à cause d'une marche anormale de la réaction, tandis que les concentrations $^1/_6$ et $^1/_{10}$ N. donnent à peu près le même chiffre; ces solutions de faible concentration se colorent en jaune pendant l'expérience, et à mesure que l'alcali est plus dilué, la couleur

devient plus foncée. En employant de l'alcali $^1/_{10}$ N, il se forme même une petite quantité d'un précipité brun-noir; celle-ci devient plus grande, quand on emploie de l'alcali plus dilué. Quand on fait dissoudre une quantité déterminée de la benzbromamide dans la quantité calculée de KOH pour former le sel de potasse de la bromamide, on voit, qu'au bout de quelques minutes la solution devient opaque; peu à peu il se forme un précipité brun, qui après se colore en noir.

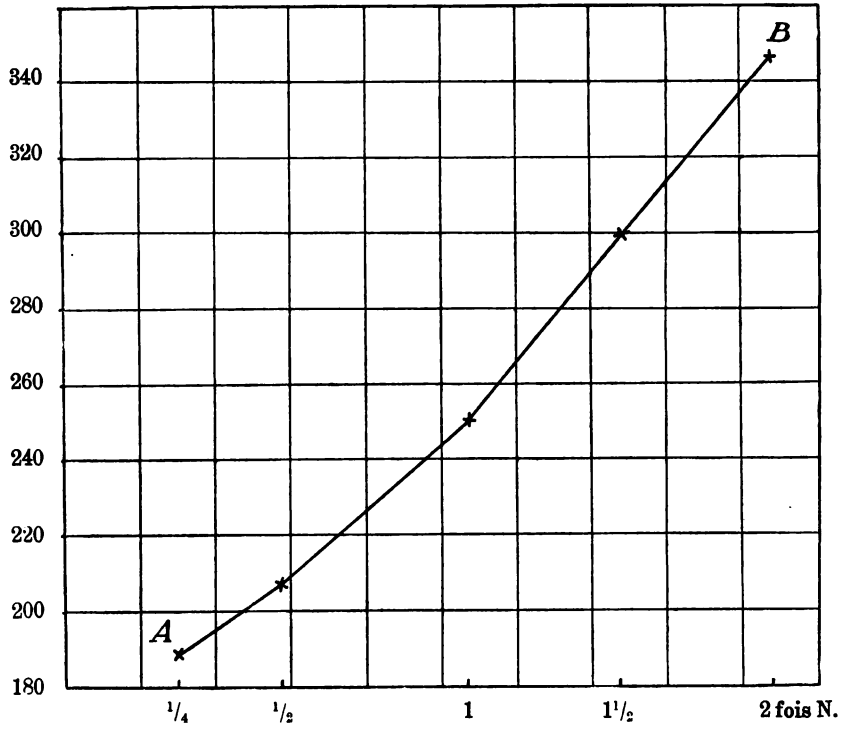
Il est donc évident, que la réaction prend une tout autre direction quand on emploie des solutions diluées d'alcali, tandis que pour le but que nous nous sommes proposé, l'étude de l'influence de la concentration de l'alcali sur la vitesse de réaction, il est essentiellement nécessaire d'opérer avec des solutions diluées. Avec les solutions non-diluées, la vitesse de réaction est plus grande, non seulement par l'augmentation du nombre des ions — OH eux-mêmes, mais encore par l'influence du volume des molécules KOH.

Il ressort pourtant de la représentation graphique des résultats, que la vitesse de réaction s'accroît à peu près proportionnellement à la concentration des ions OH, quoique les solutions employées ne fussent pas très diluées. La ligne AB se montre peu différente d'une droite; il faut d'ailleurs se rappeler, que les valeurs trouvées de K pour les solutions faibles sont un peu élevées. Dans cette représentation graphique la ligne AB est construite, en prenant comme ordonnées les valeurs de K trouvées et comme abscisses les concentrations des ions OH; les dernières ont été calculées avec les chiffres de M. Kohlrausch pour la conductibilité électrique, en considérant la différence de la température. (Les données de M. K. sont valables pour 18° C.).

Comme on le voit, la courbe AB ne coupe pas l'ordonnée à l'origine, comme c'est le cas p. e. pour l'inversion du saccharose. (L'origine = 180).

Comme il a été mentionné ci-dessus, la réaction prend un autre cours, quand la lessive de potasse est très diluée;

rapidement en jaune et brun, et qu'elles prennent une couleur plus foncée, à mesure que l'alcali employé est moins il est remarquable, que ces solutions se colorent assez



concentré, tandis que pour les concentrations les plus faibles, il se forme un précipité, comme il a été déjà dit.

Ainsi qu'il résulte des chiffres suivants, la réaction, qui a lieu dans ce cas, est aussi du premier ordre.

Concentration $^1/_{20}$ N. T = 16° C.

Temps en minutes.	Nombre de c. c. du $Na_2S_2O_3$.	Constante de vitesse.
0	49.7	—
65 1/4	36.9	0.00198
111 3/4	29.7	— 200
180 1/2	21.65	— 200
250 1/2	15.3	— 204

Résultat K = **0.00201.**

Concentration = 0. c. à. d. solution du sel de potasse [1]).

Temps en minutes.	Nombre de c. c. du $Na_2S_2O_3$.	Constante de vitesse.
a.		
0	37.4	—
62	25.5	0.00268
104½	19.6	— 268
157	14.6	— 260
192	11.9	— 260
252½	7.15	— 284
b.		
0	35.6	—
29½	29.5	0.00276
53½	25.1	— 283
111	17.6	— 276
229½	9	— 260
330	4.85	— 262
c.		
0	36.75	—
24	31.4	0.00291
79	21.9	— 298
126	16.5	— 285
177½	12.9	— 263

Résultat K = **0.00273.**

En comparant ces valeurs de K avec les chiffres trouvés pour les solutions plus concentrées, il est évident, qu'on a à faire à une toute autre réaction, ou peut-être à deux réactions, ou plus que deux à la fois, qui causent la destruction de la bromamide.

Pour trouver la composition du précipité qui se forme dans les solutions diluées, nous avons dissous 20 gr. de la

[1]) Les valeurs de K diffèrent un peu plus que dans les autres cas; c'est à cause du précipité noir et de la couleur foncée de la solution qui rendent le titrage exact de l'iode difficile.

benzbromamide dans la quantité calculée d'une lessive de potasse, pour former le sel potassique. Après 48 heures, le précipité brun-noir fut filtré et lavé à la trompe; il contenait du brome. Par la détermination de la quantité de KBr dans le filtratum nous avons constaté, qu'à peu près les trois quarts du brome de la bromamide s'étaient séparés comme KBr, un quart étant entré dans le précipité. En recristallisant plusieurs fois la masse brun-noir, en employant l'acétone comme dissolvant et en ajoutant du charbon animal, nous avons réussi à isoler une substance, exempte de brome, d'un point de fusion constant. De la solution acétonique elle se dépose en aiguilles blanches. A l'analyse elle se montra un dérivé de l'urée, à savoir la benzoylphénylurée symétrique, p. d. f. 204° C., qui a été préparée par M. Kühn [1]) par l'action du phénylisocyanate sur la benzamide.

0.184 gr. ont donné 0.474 gr. CO_2 et 0.091 gr. H_2O.
0.123 „ „ saturé, en suivant la méthode de M. Kjeldahl, 10.2 c. c. d'acide sulfurique $^1/_{10}$ norm.

Trouvé:		Calculé pour $C_{14}H_{12}O_2Az_2$
70.2	C	70.—
5.5	H	5.—
11.6	Az	11.66

Une quantité de 2 gr. environ fut chauffée dans un tube scellé avec de l'acide chlorhydrique concentré à une température de 100 C°. Après refroidissement, il se dépose de beaux cristaux, qui sont un mélange d'acide benzoïque et de chlorure d'ammonium; l'acide benzoïque a été identifié par le p. d. f. 121° C. Après filtration des cristaux la solution fut rendue alcaline par un excès de potasse caustique, et puis distillée dans un courant de vapeur d'eau. Dans le liquide distillé la présence de l'aniline put être démontrée aisément.

---

[1]) Ber. d. D. ch. Ges. 17, p. 2881. M. Kühn donne le p. d. f. 199° C. Plus tard (Ber. 28, p. 435) M. Blacher a préparé le même corps; il trouva 204—205° C.

C'est suivant l'équation suivante qu'il faut se représenter la décomposition de la benzoylphénylurée:

$$C_6H_5\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{Az}-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{Az}-C_6H_5+2\,H_2O=$$

$$C_6H_5\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-H+C_6H_5AzH_2+AzH_3+CO_2.$$

Quant à la formation elle-même du dérivé uréique par la décomposition du sel de potasse de la benzbromamide, on peut se figurer qu'une partie du sel nommé montre une action oxydante à l'égard d'une autre partie, tandis que la benzamide est régénérée. La benzamide régénérée peut ensuite former, suivant l'équation connue, le dérivé uréique.

En considérant les résultats obtenus avec les solutions diluées, il nous a paru probable, qu'en employant des bases faibles, on observerait également un cours anormal de la réaction. L'ammoniaque étant exclue à cause de la décomposition par les bromamides avec dégagement de l'azote, nous avons fait quelques expériences avec les amines disponibles en quantité suffisante dans notre laboratoire (les amines primaires et secondaires d'éthyle et de méthyle).

Nous n'avons pu obtenir des valeurs constantes pour K, et c'est pour cela que nous supprimons les chiffres trouvés; nous voulons pourtant communiquer, que l'action de la benzbromamide sur les amines secondaires donne lieu à des condensations, sans qu'il se forme des traces même d'aniline.

II.

Influence de la température sur la vitesse de la migration intramoléculaire.

Après l'étude de l'influence de la concentration de la lessive de potasse sur la vitesse de réaction, il nous a paru intéressant d'étudier aussi l'influence de la température.

Comme on le sait, M. VAN 'T HOFF a été conduit, par des considérations thermodynamiques, à une équation générale exprimant le rapport entre la température et la vitesse de réaction. M. ARRHENIUS [1]) lui a donné la forme suivante:

$$\log_{nat.} \frac{K_1}{K_2} = A \frac{T_1 - T_2}{T_1 . T_2}$$

dans laquelle K_1 et K_2 représentent les vitesses de réaction, resp. pour les températures absolues T_1 et T_2; A est une constante. Nous nous sommes bornés à contrôler, si les résultats obtenus pour la migration intramoléculare des bromamides s'accordent avec les chiffres, qu'on peut calculer à l'aide de cette équation. Dans ce but nous avons fait quelques expériences à des températures différentes, la concentration de l'alcali (KOH) étant la même dans tous les cas.

En substituant pour K_1 et K_2 les deux chiffres trouvés pour les vitesses de réaction aux températures absolues T_1 et T_2, on peut calculer la constante A, de sorte que pour les autres expériences la valeur de K peut être calculée et comparée avec les chiffres trouvés.

Concentration de l'alcali $^1/_4$ N.
1 Gr. de la benzbromamide sur 100 c. c.

---

[1]) Z. f. phys. Ch. 4, p. 226.

I*a*. T = 273 + 16° C.

Temps en minutes.	Nombre de c. c. du $Na_2S_2O_3$.	Constante de vitesse.
0	39.8	—
35¼	34.3	0.00183
97¼	26.25	— 186
145	21.25	— 187
186	17.75	— 188
228	14.55	— 190
278	11.8	— 189
324	9.6	— 190
425	6.1	— 191

Résultat K = **0.00188.**

b.

0	45.65	—
50¼	36.8	0.00186
123	26.9	— 187
220	17.5	— 189
327	11	— 188
503	5	— 191

Résultat: K = **0.00188.** K_{16} = **0.00188.**

II. T = 273 + 19.85° C.

0	36.7	—
27½	29.2	0.00361
65	21.35	— 362
123	13.2	— 361
175	8.45	— 363
241	4.9	— 363

Résultat: $K_{19.85}$ = **0.00362.**

III*a*. T = 273 + 25.1° C.

0	25.1	—
17½	17.7	0.00867
31½	13.4	— 865
47	9.85	— 864
70	6.3	— 860
89	4.25	— 869
124	2.05	— 869

Résultat: K = **0.00866.**

Temps en minutes.	Nombre de c. c. du $Na_2S_2O_3$.	Constante de vitesse.
b.		
0	24.9	—
$17^1/_2$	17.55	0.00868
$41^1/_2$	10.85	— 869
$64^1/_4$	6.9	— 868
101	3.3	— 871

Résultat: K = **0.00869.** $K_{25.1}$ = **0.00868.**

IV. T = 273 + 29.5° C.

0	37.4	—
6	29.3	0.0177
$15^2/_3$	19.9	— 176
$23^1/_2$	14 66	— 173
$42^1/_2$	6.9	— 173
50	3.55	— 173

Résultat: K = **0.0174.**

V. T = 273 + 30.5° C.

0	21.85	—
5	17.25	0.0205
$12^1/_4$	12.3	— 204
$22^1/_2$	7.6	— 204
33	4.7	— 202
$47^3/_4$	2.35	— 203.

Résultat: K = **0.0204.**

VI. T = 273 + 33.15° C.

0	28	—
$6^1/_3$	17.95	0.0305
$10^1/_3$	13.65	— 302
$19^1/_3$	7.15	— 307
$31^1/_3$	3.2	— 301
$41^1/_3$	1.55	— 304

Résultat: K = **0.0304.**

En substituant pour K_1 et K_2 dans l'équation les chiffres trouvés dans les tables I et III, c. à. d. pour les températures 273 + 16° et 273 + 25.1° C., on trouve A = **14.480,**

valeur tout-à-fait en concordance, quant à l'ordre de grandeur, avec les constantes de température, trouvées dans tous les autres cas étudiés (variant entre 5000 et 17000).

A l'aide de cette valeur de A, les autres constantes de vitesse ont été calculées.

Température.	Trouvé.	Calculé.
273 + 16°	(0.00188)	(0.00188)
273 + 19°.85	0.00362	0.00363
273 + 25°.1	(0.00868)	(0.00868)
273 + 29°.5	0.0174	0.0175
273 + 30°.5	0.0204	0.0207
273 + 33°.15	0.0304	0.0311

La concordance se montre satisfaisante.

III.

Comparaison des vitesses de réaction pour les différentes bases.

Les résultats du chap. I ont démontré, que l'augmentation de la vitesse de réaction s'est montrée à peu près proportionnelle à l'augmentation des ions — OH, tandis que pour l'emploi de l'alcali dilué la réaction prend un tout autre cours.

Pour trouver l'influence sur la vitesse des différentes bases, nous avons fait une série d'expériences avec des solutions alcalines du même titre, à savoir $^1/_4$ normal. Quoiqu'on pût s'attendre à des valeurs de K plus ou moins grandes, à mesure que la base employée est plus ou moins forte, les chiffres ne donnent pas directement la force relative des bases. Il est pourtant remarquable que les chiffres obtenus, et communiqués dans les tables suivantes, montrent

évidemment le même ordre de succession que celui qui a été trouvé pour la conductibilité électrique.

Les expériences qui suivent ont été faites de la même manière que celles du chap. I.

T = 273 + 29.5° C.

Temps en min.	Nombre de c. c. du $Na_2S_2O_3$	Constante de vitesse.
KOH *a.*		
0	37.4	—
6	29.3	0.00177
$15^2/_3$	19.9	— 176
$23^1/_2$	14.66	— 173
$42^1/_2$	6.9	— 173
50	3.55	— 173
		Résultat K = **0.00174.**
b.		
0	24.1	—
$8^3/_4$	16.9	0.00177
18	11.7	— 174
$26^1/_4$	8.3	— 176
$38^1/_2$	5.2	— 173
65	1.7	= 176
		Résultat: K = **0.00175**
	Résultat: K = **0.001745.**	
NaOH *a.*		
0	27.1	—
8	20	0.00165
$17^1/_4$	14	— 166
26	9.95	— 167
38	6.2	— 168
73	2.05	— 165
		Résultat: K = **0.00165.**
b.		
0	27.95	—
7	21.35	0.00167
$14^3/_4$	15.8	— 168
$24^1/_2$	10.9	— 167
34	7.4	— 167
59	2.75	— 169
		Résultat: K = **0.00167.**
	Résultat: K = **0.00166.**	

Temps en min.	Nombre de c. c. du $Na_2S_2O_3$.	Constante de vitesse.
Li O H *a*.		
0	28.5	—
$10^2/_3$	19.4	0.00157
$18^1/_2$	14.5	— 158
32	9	— 158
44	5.75	— 159
65	2.7	— 157
		Résultat K = **0.001575.**
b.		
0	23.5	—
8	17.6	0.00157
$15^1/_2$	13.35	— 158
28	8.5	— 158
51	3.65	— 159
		Résultat K = **0.00158.**
	Résultat K = **0.00158.**	
Cs O H.		
0	30.67	—
10	20.4	0.00177
$20^1/_2$	13.2	— 178
$31^3/_4$	8.1	— 182
43	5.05	— 181
$67^1/_2$	1.85	— 181
	Résultat K = **0.00180.**	
Ba (O H)$_2$ *a*.		
0	35.3	—
13	21.45	0.00166
$23^3/_4$	13.95	— 170
37	8.3	— 170
49.5	5	— 171
62	3.05	— 171
		Résultat K = **0.00170.**
b.		
0	28.55	—
18	14.3	0.00167
30	8.95	— 168
42	5.6	— 168
62	2.45	— 170
		Résultat K = **0.00168.**
	Résultat K = **0.00169.**	

Temps. en min.	Nombre de c. c. du $Na_2S_2O_3$	Constante de vitesse.
$Sr(OH)_2$		
0	31.5	—
$19^1/_2$	14.7	0.00169
32	9.2	— 170
42	6.3	— 166
$57^1/_2$	3.5	— 166[1])

Résultat: K = 0.00168.

En prenant pour le KOH la même valeur pour la vitesse de réaction et la conductibilité électrique, on trouve:

	Vitesse (29.5° C.)	Conductibilité. (25° C.)
$^1/_4$ Norm. KOH	175	175
„ NaOH	166	154
„ LiOH	158	140

Pour les solutions de $Ba(OH)_2$ et $Sr(OH)_2$ $^1/_4$ normales la valeur de la conductibilité n'a pas été déterminée; comme on le sait, les solutions plus faibles ont donné le résultat, que ces bases sont un peu plus faibles que l'hydroxyde de potasse. Comme on l'a vu ci-dessus, nous avons trouvé, pour les vitesses de réaction, la proportion suivante:

$$KOH : Ba(OH)_2 : Sr(OH)_2 = 175 : 169 : 168.$$

Wageningen, Octobre 1900.

---

[1]) Des traces de $Sr(OH)_2$ se déposèrent en cristaux pendant l'expérience, ce qui rend inexact le chiffre trouvé.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Sur l'illumination de quelques sortes de verres,

PAR *M.* W. SPRING.

J'ai constaté, il y a déjà quelque temps [1]), qu'un éclairage intense décèle, dans un liquide, non seulement les particules microscopiques qui composent généralement les solutions colloïdales [2]), mais encore les particules que le microscope est impuissant à faire voir. Quand on dirige, par exemple, un faisceau parallèle de rayons lumineux dans une solution d'un sel en état de fournir, par hydrolyse, un hydrate insoluble dans l'eau, le faisceau se marque à travers le liquide et prend une couleur en rapport avec celle de l'hydrate dégagé. C'est ainsi que dans une solution de chlorure de chrome basique, qui est de couleur violacée sous faible épaisseur, le faisceau lumineux a la teinte verdâtre de l'hydrate de chrome. Ce résultat n'est pas conforme aux conclusions que Lord RAYLEIGH a tirées de son étude

[1]) Ce Recueil T. XVIII, p. 153, et Ibid. p. 234, 1899.

[2]) Voir: A. J. A. PRANGE (Recueil T. IX, p. 123, 1890) et PICTON et LINDER. Chem. Soc. T. XLI, p. 137; 1892.

théorique de la réflexion de la lumière sur de petites particules. La lumière réfléchie devrait être bleuâtre, d'après cet auteur, quand les dimensions des particules sont moindres que celles des ondes lumineuses; mais il est à noter que nous ne possédons pas de renseignement sur les dimensions des particules en suspension et que, d'autre part, les calculs de Lord RAYLEIGH ont supposé une matière sans couleur propre [1]).

Quelle que soit la raison de ce désaccord, un faisceau de lumière intense est, en somme, un instrument d'investigation qui peut être utile dans certaines questions où les agents et les procédés ordinaires se trouvent en défaut.

Parmi celles-ci se rencontrent, en première ligne peut-être, les questions encore douteuses, relatives à la coloration de certains verres. On sait, par exemple, que les phénomènes de coloration des verres ne peuvent pas toujours être ramenés à une simple dissolution d'une matière colorante. La couleur n'apparaît, parfois, que dans des conditions déterminées de recuit des produits fabriqués. Je me suis proposé de vérifier dans quelle mesure un faisceau de lumière intense peut faire entrevoir la solution du problème? L'objet de cette note n'est donc pas de traiter, d'une manière générale, la question si compliquée de la coloration des verres, mais seulement le cas spécial où la lumière peut servir de moyen d'investigation.

1°. Verre rubis. Le verre rubis, ou verre à l'or, est préparé, comme on sait, en mêlant aux matières destinées à former le verre, ou mieux le cristal, quelques dix-millièmes en poids de chlorure d'or. La fusion, qui est faite à haute température, donne d'abord une masse vitreuse incolore

---

[1]) Ces lignes étaient écrites avant que j'eusse reçu le N. 4 du T. XIX de ce Recueil, qui renferme le très intéressant article de Mr. LOBRY DE BRUYN sur la grandeur des particules dans les solutions colloïdales. Les remarques de Mr. LOBRY DE BRUYN montrent aussi que la théorie de RAYLEIGH n'est pas nécessairement vérifiée pour toutes les solutions colloïdales, ou autres.

après refroidissement; ce n'est qu'à la suite d'un recuit que le verre se colore en rouge rubis. Il garde cette couleur si le recuit n'est pas prolongé; sinon il devient de plus en plus bleu, puis brun et finalement il se remplit de points d'or métallique.

On comprend qu'il est très-difficile, sinon impossible, de déterminer par voie chimique, l'état dans lequel se trouve la faible proportion d'or dans le verre et de s'assurer si les changements de couleur correspondent à des états différents du métal. On ne peut faire que des suppositions, savoir, en résumé: que le verre incolore renfermerait l'or à l'état de silicate (H. Rose, 1847), mais que ce silicate se décomposerait pendant le recuit, en oxyde aureux (Au_2O), qui causerait la coloration; si le recuit se prolonge, l'oxyde aureux se réduirait et alors apparaîtraient les tons bruns et finalement l'opacité.

Toutefois, tous les composés d'or connus se décomposant à une température inférieure à la fusion du verre, l'explication précédente manque de base. On a préféré admettre que l'or se trouvait à l'état élémentaire dans le verre rouge parce qu'on avait appris que l'or excessivement divisé colorait l'eau en rouge violacé (Faraday, 1857; Müller, 1871; Ebell, 1874). On n'expliquait pas, toutefois, pourquoi le verre était incolore à l'état fondu et ne se colorait que par le recuit.

Voyons, à présent, comment le verre à l'or laisse passer un faisceau lumineux intense (arc électrique de 110 volts et lanterne de Duboscq).

Les essais ont été faits sur de petits cylindres de 0.10 de long et 0.03 de diamètre. Je les dois à l'obligeance de Mr. le Dr. A. Lecrenier, Chef de fabrication de la cristallerie du Val St. Lambert. L'un d'eux n'était pas recuit: il était donc incolore; les autres, au nombre de quatre, reproduisaient les divers types de couleurs caractéristiques, depuis le rose jusqu'au brun, en passant par le rubis et le bleuâtre.

Le cylindre incolore laissait passer le faisceau lumi-

neux sans produire d'autre illumination que celle des petites bulles d'air que le cristal renfermait encore. Le cylindre rose accusait, au contraire, une trace estompée; dans le cylindre *rubis*, celle-ci était à son complet développement; elle rappelait alors les traces que montrent, dans les mêmes conditions, les solutions de sels non optiquement vides, ou les solutions colloïdales. En plaçant le cylindre de façon que le faisceau lumineux fut tangent à la surface intérieure, c'est à dire de façon qu'il ne fut plus couvert par de la matière rouge, on constatait aisément que ce faisceau avait une couleur propre. Il n'était pas rouge, comme on aurait pu le penser, mais jaune brunâtre et donnait à croire que la lumière se trouvait effectivement réfléchie par de petites particules d'or brillantes. Ce phénomène était plus évident dans les autres cylindres.

Qu'il ne s'agissait pas ici d'un phénomène de fluorescence, c'est ce qu'il a été facile de constater, en interposant entre les cylindres de cristal et la source lumineuse, des écrans colorés. L'intensité de la trace lumineuse et sa couleur se sont montrées indépendantes de la longueur d'onde de la lumière incidente.

On le voit donc, le faisceau engendre dans le verre rubis une illumination dont la couleur est en rapport avec celle de l'or; il met, en somme, cet or en évidence, comme dans une solution de chlorure de chrome basique, il dévoile l'hydrate de chrome, vert-gris, invisible dans d'autres circonstances. Il paraît donc que la couleur rubis est effectivement donnée au verre par de l'or élémentaire et que les tons plus bleus et plus bruns sont dûs, de leur côté, à la présence de particules moins fines.

Si l'on atténue la puissance lumineuse du faisceau en interposant des piles de lames de verre foncé, neutre, tel qu'on l'emploie pour la fabrication des lunettes conserves, on constate que l'extinction du faisceau dans le cristal à l'or n'a pas lieu, dans chaque cylindre coloré, pour le même degré d'atténuation de la lumière. Pour

éteindre le faisceau dans le cylindre bleuâtre, il fallait 11 à 12 lames (une observation précise n'est pas possible), tandis que le cylindre rouge en exigeait 8 à 9 et le cylindre rose, seulement 3. En déterminant empiriquement, à l'aide du photomètre de Bunsen, le pouvoir absorbant de chacune de ces trois piles de lames, on arrive à ce résultat que si l'on pose la lumière de la lanterne égale à 100, la lumière ayant passé par 3 lames sera 45, celle qui a passé par 8 ou 9 lames 14 à 11 et enfin celle qui a passé par 11 ou 12 lames, sera 8 à 7; c'est à dire que pour que le trouble des verres à l'or se marque, il faut un éclairage de plus en plus intense à mesure que le recuit a moins duré. Ceci n'a rien que de très-naturel et je n'en aurais rien dit si le fait n'était pas de nature à entraîner l'idée d'une conséquence qui peut avoir une certaine portée.

Pour une intensité donnée d'éclairage, il y a, d'après ce qui précède, un degré de coloration du cristal pour lequel la trace lumineuse ne se marque pas. Plus l'intensité de la lumière est grande, plus ce degré de coloration recule; on peut donc se demander si le cristal à l'or incolore, non recuit, ne laisserait pas voir une trace lumineuse dans un rayon extrêmement intense? Plus généralement encore, on peut se demander si les milieux dits optiquement vides, qu'il s'agisse de solides, de liquides ou de gaz, ne paraissent pas vides seulement par suite d'une circonstance accidentelle et si, à la limite, la lumière ne se réfléchirait pas sur les molécules elles-mêmes, avec une facilité d'autant plus grande, bien entendu, que les dimensions des molécules seraient plus grandes. Dans ces conditions il ne serait plus possible de distinger optiquement, c. à d. par la réflexion de la lumière, un milieu contenant des molécules, d'un autre contenant des particules: les dimensions des unes et des autres formant, selon toute probabilité, une progression continue.

La portée de cette remarque atteint l'explication qu'on a donnée de l'illumination du ciel. Elle fait disparaître, tout

au moins, une des difficultés du problème. Si, en réalité, l'illumination du ciel prouve que notre atmosphère n'est pas optiquement vide, on doit nécessairement se demander quelle est la nature de son trouble? Cette question est embarrassante. Il est, en effet, sans fondement d'admettre que des particules solides troublent l'air jusqu'aux plus hautes régions. La présence de l'eau ne fournit pas non plus une réponse sans objection possible; car, de deux choses l'une: ou l'eau est à l'état de vapeur complète, de gaz, et alors elle aussi doit être optiquement vide, ou bien elle est à l'état de brouillard et l'on ne comprend pas pourquoi le ciel est illuminé au-dessus des nuages. On a proposé d'admettre, à la vérité, un état intermédiaire de l'eau, celui de nuage naissant (Tyndall), mais on ne s'explique pas comment il peut se faire que partout, dans l'atmosphère sereine, ce nuage naisse continuellement avec une intensité constante, quels que soient les évènements physiques et météorologiques qui l'atteignent. Mais si vraiment l'intensité de la lumière supplée l'insuffisance des dimensions des particules dans la production d'une réflexion latérale, ou d'une illumination, il n'est pas impossible que la lumière du soleil, au degré d'intensité qu'elle doit avoir au moment où elle pénètre dans notre atmosphère, c. à d. au moment où elle n'a encore subi aucune atténuation par suite de son passage par un milieu absorbant, puisse être réfléchie par les molécules de gaz raréfiés des couches supérieures de l'atmosphère et causer l'illumination du jour. Ce n'est, toute fois, pas le moment de traiter, en plus de détail, cette question spéciale, d'autant qu'il est temps de retourner au véritable sujet de cet article [1]).

Les observations précédentes nous conduisent donc à regarder l'or comme véritablement dissous dans le cristal

---

[1]) Voir ma note sur „l'origine de la couleur bleue du ciel". Bulletin de l'Académie royale de Belgique (3), T. XXXVI, p. 502—518; 1898 et ibid. T. XXIX, p. 383; 1895.

fondu. Si l'on fait attention que le verre ordinaire, à base de chaux, ne convient pas pour la fabrication du verre rubis, tandis que le cristal, à base de plomb, donne les meilleurs résultats, il ne sera pas sans objet de rappeler la facilité avec laquelle l'or se dissout dans le plomb. Dans le verre fondu, l'or se trouve sans doute, à l'état de division extrême; sa solution est incolore et elle reste incolore quand le cristal est rapidement solidifié. Le recuit, qui doit d'ailleurs être poussé jusqu'au ramollissement du verre pour être efficace, détermine le passage de l'état de l'or dans lequel ses particules sont trop petites pour réfléchir la lumière non intense, à un état colloïdal plus gros. Un phénomène semblable s'observe souvent pendant la chauffe de certaines pseudo-solutions; par exemple, lors de la préparation des plaques sensibles au gélatino-bromure d'argent comme l'a rappelé récemment Mr. Lobry de Bruyn [1]). Lorsque la formation du bromure d'argent a lieu au sein de la gélatine, on obtient, d'abord, une masse assez transparente, mais peu sensible à la lumière. En maintenant cette masse, quelque temps, à une température convenable, on voit qu'elle devient plus opaque et en même temps elle gagne de la sensibilité. Cette opération est la maturation des plaques sensibles. On peut sans doute admettre aussi que l'or dissous dans le cristal à la faveur d'une température élevée, se condense à la température du recuit pour passer à l'état de solution de moins en moins parfaite et reprendre, à la longue, l'état métallique proprement dit.

2°. Verre rouge au cuivre et verre jaune à l'argent.

La coloration du verre par le cuivre rappelle celle du verre rubis. Comme cette dernière, elle se développe par la chauffe; mais elle a une intensité beaucoup plus forte. Les verres colorés dans la profondeur ne contiennent que peu

---

[1]) Ce Recueil. T. XIX, p. 236; 1900.

de cuivre; les autres ne sont colorés que superficiellement par une couche cuivreuse d'environ 0.1 m. m. seulement.

La coloration jaune à l'aide de l'argent ne peut guère non plus fournir des verres colorés dans la profondeur; on ne dispose que d'échantillons colorés à la surface.

Cette circonstance rend les observations à l'aide du faisceau de lumière intense très-difficiles. Pour arriver à un résultat non douteux dans le cas de couches superficielles colorées, il faut rendre d'abord le faisceau aussi fixe que possible, puis amener la lame de verre que l'on examine, contre le faisceau, de manière que la couche colorée lui soit tangente. Alors on constate que ni le rouge ni le jaune ne sont optiquement vides: le faisceau se marque comme dans une solution colloïdale en prenant une couleur propre. Dans le verre rouge coloré dans la masse, la trace lumineuse paraît brune, matte; elle rappelle la couleur de la poudre de cuivre comme on l'obtient par réduction de l'oxyde par l'hydrogène. L'opacité relative de la couleur rouge des verres colorés à la surface empêche de reconnaître, avec certitude, si cette couleur est celle du cuivre divisé; mais dans le cas du verre à l'argent, on voit la trainée lumineuse d'une couleur grisâtre, bien différente du jaune.

En somme, ces verres se comportent aussi comme des solutions colloïdales d'argent ou de cuivre, à des degrés de condensation plus ou moins prononcés. La grande opacité de ces verres, sans en excepter le verre rubis, est d'ailleurs aussi en rapport manifeste avec les propriétés optiques des solutions colloïdales colorées en général. On sait qu'il suffit souvent de très-petites quantités de substances colloïdales pour rendre un milieu opaque.

3°. Autres verres, colorés ou incolores.

J'ai examiné ensuite un certain nombre de verres incolores, ou colorés, d'une composition aussi variée que possible. Grâce à l'obligeance de Mr. le Dr. Lecrenier, je disposais, en tout, de quarante échantillons différents dont

la composition chimique était connue. Il est superflu d'entrer dans le détail de cette composition parce que le résultat des observations en est indépendant dans une large mesure, comme on va le voir. Je me bornerai à dire que les matières colorantes étaient des silicates de fer, de chrome, de manganèse, de cobalt, en proportions diverses et que les verres incolores étaient, ou bien incolores par eux-mêmes, ou bien décolorés par un composé du manganèse.

Aucun des échantillons examinés ne s'est montré optiquement vide, mais la trace du faisceau lumineux n'avait pas l'aspect qu'elle prend dans un milieu trouble colloïde. La réflexion latérale de la lumière était beaucoup plus faible et causée, visiblement, par la présence de bulles de gaz plus ou moins petites ou de particules solides étrangères au verre. Si l'on fait abstraction de cette cause de réflexion qui est d'ailleurs tout accidentelle, on reconnaîtra que les silicates colorés, dissous dans le verre, se comportent comme des milieux optiquement vides pour l'intensité lumineuse dont on disposait.

Les verres incolores, d'autre part, ont permis de faire une observation particulière.

Les verres incolores par eux-mêmes font voir une légère trace bleuâtre quand ils sont éclairés par la lumière blanche. Cette trace bleuâtre change de couleur si l'on interpose des écrans colorés entre la source de lumière et le verre, et elle reste isochromatique avec l'écran coloré. En outre, sa lumière est polarisée dans un plan passant par la source lumineuse. Le cristal incolore se comporte donc comme un milieu trouble d'une ténuité extrême. Un tel milieu renvoie aussi plus facilement, comme on sait, les ondes plus réfrangibles et paraît bleu par réflexion, tandis que par transparence, il est jaune, orangé ou rouge, selon son épaisseur. Les cylindres de verre dont je disposais (longs de 0.60 m.), étaient jaunes par transparence.

Tout autre est le résultat que fournissent les verres décolorés à l'aide de composés du manganèse. Ils donnent lieu

à un phénomène de fluorescence verte d'une grande intensité. Qu'il s'agit ici d'une véritable fluorescence et non d'un phénomène de coloration de milieu trouble, c'est ce que démontre l'interposition d'écrans colorés. Les écrans violets (violet de méthyle), ou bleus (bleu de méthyle, ou verre au cobalt), sont sans influence sur la teinte verte de la trainée fluorescente, tandis que des écrans verts (sulfate de nickel), jaunes (acide picrique), rouges (ponceau de xylidine), suppriment immédiatement la trace lumineuse verte. Cette couleur verte provient donc bien d'une transformation des ondes lumineuses courtes de la lumière électrique (ondes du bleu, du violet, etc.) en ondes du vert, plus longues: en somme, c'est la définition de la fluorescence.

Il est à noter que les verres renfermant exclusivement des composés du manganèse, ou des composés du fer, ne donnent pas lieu à la fluorescence; celle-ci n'apparaît que quand il y a association des deux composés, surtout lorsque leurs proportions relatives sont telles que les teintes qui leur sont propres se complètent sous un éclairage ordinaire. Je me suis assuré que des solutions de sels ferreux et de sels manganeux, mêlées de façon à donner un liquide non coloré, ne présentent absolument pas de fluorescence. Il résulte de là que la cause de la couleur des verres teints par des combinaisons ferreuses ou manganeuses, doit être essentiellement différente, malgré la similitude des teintes, de celle de la couleur des solutions aqueuses. On conçoit alors que le pouvoir colorant d'une même quantité de fer, ou de manganèse, puisse être si différent, selon qu'elle se trouve à l'état de sel dissous dans l'eau, ou à l'état de silicate dissous dans le verre. Si l'on prépare, par exemple, une solution de sulfate ferreux renfermant exactement autant de fer sous l'unité de volume qu'un verre déterminé, on peut voir qu'une épaisseur de 27 m. m. de ce verre, équivaut sous le rapport de l'intensité de la couleur, à une épaisseur de 1.30 m. de la solution.

L'illumination du verre à vitre a déjà été constatée par

Brewster en 1848 [1]). Lallemand [2]) et Lommel [3]) la signalent aussi, respectivement en 1869 et en 1878. Mais ces auteurs ont cru avoir à faire à un phénomène général; ils n'ont pas distingué le cas où il se produit une illumination proprement dite, due à un trouble du verre, et celui où la fluorescence verte a lieu.

En résumé, un faisceau de lumière intense peut servir de moyen d'investigation dans le cas des solutions solidifiées, des verres, comme dans le cas des liquides. Il permet de reconnaître, avec facilité que le verre, comme l'eau, admet des solutions de caractères différents: des solutions colloïdales et des solutions non colloïdales. Les métaux tels que l'or, l'argent, le cuivre, donnent des types de solutions colloïdales dans les verres qu'ils colorent. Les silicates chromogènes donnent des solutions paraissant optiquement vides dans les conditions où les précédentes s'illuminent, ou des solutions qui ne sont troublées qu'accidentellement. Enfin, dans le cas de l'association des silicates ferreux et manganeux, le milieu manifeste une fluorescence particulière.

Liège, Décembre 1900.

---

[1]) Pogg. T. **73**, p. 531—548.
[2]) Comptes Rendus, T. **69**, p. 1294.
[3]) Ann. Phys. (3). T. **3**, p. 113.

La Plumiéride
et son identité avec l'Agoniadine,

PAR *M.* A. P. N. FRANCHIMONT.

Seconde communication.

En continuant mes recherches sur la plumiéride j'ai trouvé qu'elle contient le groupe méthoxyle, car elle donne avec l'acide jodhydrique de 1.70 p. 100 de l'iodure de méthyle, ainsi que le font les véritables éthers méthyliques et les éthers composés méthyliques [1]). J'ai dosé le méthoxyle de différentes manières; d'abord selon ZEISEL [2]), mais avec quelque modification de son appareil, consistant surtout en ceci: l'appareil à boules de GEISSLER avait à son entrée, au lieu d'un tube horizontal, un tube vertical élargi dans lequel entrait, verticalement aussi, le tube descendant du réfrigérant, tandis qu'à l'issue de l'appareil le tube était recourbé en bas et entrait dans la partie large d'un tube vertical, non courbé, qui conduisait dans la solution d'azotate d'argent. Puis j'ai suivi la méthode de GREGOR [3]) qui

---

[1]) Je me suis convaincu par des expériences spéciales que le groupe dioxyméthylène ne gêne pas le dosage, car le pipéronal et l'acide pipéronylique n'ont fourni aucune trace d'iodure d'argent en les traitant selon ZEISEL.

[2]) Monatshefte. 1885. **6**, p. 989.

[3]) Monatshefte. 1898. **19**, p. 116.

est plus rapide et enfin, comme il se forme toujours une matière noire boursouflée, j'ai ajouté selon HERZIG [1]) de l'anhydride acétique. Les résultats étaient toujours à peu près les mêmes. La moyenne de 10 dosages est de 6.4 p. 100.

Comment le groupe méthoxyle est-il lié dans la molécule de la plumiéride? lui donne-t-il la fonction d'éther ou celle d'éther composé?

Voici des faits qui semblent de nature à pouvoir donner une réponse à cette question.

25 gr. de plumiéride furent abandonnés pendant quelques jours dans un flacon bouché avec 250 c. c. d'eau de baryte saturée à la température ordinaire. En agitant de temps en temps la plumiéride se dissout et la solution se colore un peu en restant alcaline. J'y ai fait passer lentement un courant d'acide carbonique jusqu'à ce que la réaction alcaline ait disparue; puis j'ai distillé le liquide en recueillant 50 c. c. que j'ai saturés de carbonate de potassium puis redistillés en ne recueillant que 10 c. c., que j'ai traités encore une fois de la même façon en n'en recueillant que 5, que j'ai séchés avec du sulfate de cuivre anhydre et redistillés. Enfin j'en ai déterminé le pt. d'éb. selon SIWALOBOFF [2]) et j'ai trouvé 66°—67°. Ce liquide, qui se mêle en chaque proportion à l'eau, a non seulement le pt. d'éb. et l'odeur, mais aussi toutes les autres propriétés de l'alcool méthylique.

M. le Dr. P. VAN ROMBURGH, ayant trouvé une nouvelle réaction assez sensible de l'alcool méthylique, à savoir qu'il donne avec la nitro triméthyle. m-phénylènediamine, légèrement jaunâtre, une combinaison en aiguilles d'un beau rouge orangé, a eu l'obligeance d'essayer une trace du produit de la plumiéride et a pu constater aussi que c'est de l'alcool méthylique.

---

[1]) Monatshefte. 1888. 9, p. 544.

[2]) Ber. d. D. ch. G. zu Berlin. 19, p. 795.

Le fait que cet alcool est produit à la température ordinaire par l'eau de baryte fait naître l'idée que la plumiéride est un éther composé facilement saponifiable par les alcalis. En effet la solution contient un sel de barium, très soluble dans l'eau, peu ou non soluble dans l'alcool, non décomposable par l'acide carbonique, mais décomposable par l'acide sulfureux, qui met en liberté l'acide plumiéridique que j'ai déjà mentionné dans ma première communication [1]) et sur lequel je reviendrai. Je rappellerai seulement que cet acide est encore un glucoside qui présente les mêmes réactions colorées avec les acides que la plumiéride dont il ne diffère pas beaucoup en composition centésimale. Je me suis convaincu par une expérience spéciale que cet acide ne contient pas de méthoxyle. La quantité qu'on obtient de cet acide n'est pas tout à fait celle qu'on attendrait si la plumiéride n'était qu'un éther méthylique de l'acide plumiéridique mais n'en diffère pourtant pas assez pour présumer qu'ils se forment encore d'autres corps. La coloration de la solution alcaline, qui se produit toujours, indique une décomposition partielle; on ne saurait donc trouver la quantité théorique.

J'ai déterminé de nouveau le poids moléculaire de la plumiéride, cette fois-ci ébullioscopiquement selon la méthode de Landsberger [2]). J'ai trouvé pour une solution dans l'alcool absolu de 3.17 p. 100 une élévation du point d'éb. de 0°.085; l'élévation moléculaire du pt. d'éb. de l'alcool étant 11°.5 l'on calcule pour le poids moléculaire de la plumiéride 428. J'ai fait encore une détermination dans l'eau qui peut-être est moins exacte 1°. parce qu'il y a toujours quelque indice de décomposition, 2°. parce que l'élévation moléculaire du pt. d'éb. de l'eau est plus faible, elle n'est que de 5°.2. Une solution de 3.558 p. 100 a donné une élévation de 0°.0375, d'où l'on calcule pour le poids moléculaire 493.

---

[1]) Ce Rec. 18, p. 350.

[2]) Ber. d. D. ch. G. 1898. 31, p. 458.

Par la méthode cryoscopique dans l'eau et dans l'acide acétique j'avais trouvé antérieurement p. e. 526, 520.

Si d'autre part l'on calcule le poids moléculaire de la plumiéride par la quantité de méthoxyle qu'elle contient, en acceptant un groupe méthoxyle par molécule on trouve 488.

Si maintenant l'on veut attacher quelque valeur aux résultats des analyses élémentaires que j'ai publiés antérieurement on pourrait en déduire p. e. la formule $C_{21}H_{26}O_{12}$ qui exige 53.6 p. 100 de C et 5.53 p. 100 de H tandis que la moyenne de sept analyses était C 53.48 H 5.49. Le poids moléc. serait alors 470. La teneur en méthoxyle serait 6.59 p. 100. L'acide plumiéridique pourrait avoir la formule $C_{20}H_{24}O_{12}$ exigeant C 52.63 H 5.26, tandis que la moyenne des deux analyses publiées était C 52.21 H 5.23. Le poids moléc. serait 456. Celui qui a été trouvé dans une expérience provisoire par la saturation avec de la potasse était 437.5. Quoique l'accord soit peut-être suffisant, je ne regarde pourtant pas ces formules comme définitivement établies.

Dans ma première communication [1]) j'ai démontré que la plumiéride est un glucoside parce qu'elle fournit par l'ébullition avec de l'acide chlorhydrique faible un sucre réducteur, birotatoire dextrogyre, cristallisable fournissant le même phénylozázone que le glucose ordinaire. Cependant, comme le glucose obtenu en petite quantité, n'était pas absolument pur, puisqu'il fût hygroscopique, j'ai tenu à répéter ces expériences sur une plus large échelle, pour examiner en même temps s'il se formait encore un autre sucre, et pour doser un peu plus exactement, si possible, la quantité de glucose qui se produit.

La plumiéride (5 gr.) fut distillée avec de l'acide chlorhydrique de 1.06 p. 100 en ajoutant continuellement de l'acide pendant la distillation ainsi qu'on le fait dans le

---

[1]) Ce Rec. 18, p. 334.

dosage des pentoses selon Tollens et autres [1]). Elle fournit un distillé ne contenant que des traces de furfurol et d'acide formique et pas de méthylfurfurol. Le liquide acide fut séparé par filtration du produit brun qui, lavé et séché à l'air, pèse un peu plus que la moitié du poids de la plumiéride employée. Le liquide acide, qui ne contient pas trace de glucose, fut distillé au bain-marie sous pression réduite et le résidu traité par l'oxyde de zinc, ainsi que le recommandent Tollens et autres [2]). J'obtins alors un sel de zinc bien cristallisé qui, lavé à l'alcool et à l'éther, fut redissout dans l'eau et précipité par l'azotate d'argent. Ce précipité, débarrassé de l'eau-mère, fut recristallisé dans l'eau bouillante et décoloré par un peu de noir animal [3]). Il fournit des cristaux magnifiques, contenant 48.41 p. 100 d'argent. Ces cristaux avaient non seulement la teneur en argent du lévulinate d'argent mais aussi la forme caractéristique (hexagone) décrite par Grote et Tollens et figurée par eux [4]), les angles *a* de cette figure mesuraient 100°. Les cristaux présentent l'extinction droite dans la direction *a—a*, le caractère optique est positif, ils montrent de vives couleurs de polarisation; comparés à des cristaux de lévulinate d'argent on n'observe aucune différence. M. le Prof. H. Behrens à Delft qui a bien voulu examiner et comparer les cristaux a encore confirmé l'identité à l'aide de phénylhydrazine, qui forme avec l'acide lévulinique de beaux cristaux en forme de rhomboïdes et pointes de lance. Les mêmes cristaux furent obtenus avec le sel de sodium, formé avec quelques cristaux de mon sel d'argent au moyen de chlorure de sodium, en ajoutant du chlorhydrate de phénylhydrazine, de l'acétate de sodium et de l'acide acétique.

La plumiéride a donc fourni dans les conditions indiquées

---

[1]) Ber. d. D. ch. G. 1891, **24**, p. 3577.
[2]) Ann. der Chem. **206**, p. 217, 231.
[3]) l. c. p. 218 et 231.
[4]) Ann. d. Chem. **175**, p. 190.

les mêmes produits que le glucose à savoir: l'acide lévulinique, l'acide formique et une matière humique, qui est restée avec le produit brun amorphe que fournit toujours le dédoublement de la plumiéride par les acides. En même temps il est démontré que la plumiéride n'est pas un dérivé de pentose ni de méthylpentose.

J'ai fait encore bouillir 25 gr. de plumiéride avec 50 fois son poids d'acide chlorhydrique de 5 p. 100. Il se dégageait une odeur piquante rappelant la formaldéhyde; c'est pourquoi j'ai fait barbotter pendant quelque temps l'air qui se dégageait de l'appareil par un peu d'eau, qui après se colorait en violet par l'addition d'une solution de fuchsine décolorée par l'acide sulfureux. Après une ébullition de douze heures j'ai filtré pour séparer la matière brune qui lavée et séchée à l'air pèse un peu plus que 12 gr. donc environ la moitié de la plumiéride employée. Le liquide jaune fut traité par le carbonate d'argent pour éloigner l'acide chlorhydrique. Ayant ajouté un excès du carbonate, le liquide contenait de l'argent et se noircissait déjà à la température ordinaire après quelque temps, immédiatement en le chauffant; c'est pour cela que j'ai ajouté à nouveau de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'il ne contînt que très peu d'argent et pas d'acide chlorhydrique libre. Après filtration j'ai éliminé le reste de l'argent par du gaz sulfhydrique. Filtré, le liquide était à peu près incolore, il fut distillé sous pression réduite. Ce qui passait était acide et fut neutralisé par du carbonate de sodium puis évaporé. Le résidu ne suffisait pas pour une analyse mais bien pour les réactions qualitatives de l'acide formique p. e. avec l'azotate d'argent. Distillé avec un peu d'acide sulfurique faible, il fournit un acide qui avec l'oxyde de mercure et aussi avec le bichlorure de mercure fut reconnu pour de l'acide formique.

Le résidu de la distillation était un sirop brun acide d'un poids d'environ 11 gr. Je l'ai agité à différentes reprises avec de l'éther qui dissolvait l'acide et le sirop se solidi-

fiait; la masse solide fut encore traitée avec de l'alcool absolu froid après quoi le poids avait diminué jusqu'à environ 8 gr.

L'acide obtenu par évaporation de l'éther fut reconnu par la forme caractéristique de son sel d'argent pour de l'acide lévulinique.

Les 8 grammes de glucose encore impur furent recristallisés diverses fois par l'alcool méthylique absolu. J'obtins ainsi de beaux petits cristaux de glucose anhydre du point de fusion 146°. J'en ai déterminé le pouvoir rotatoire spécifique qui après 24 heures était égal à celui du d-glucose.

Dans une autre expérience j'ai traité la solution du glucose obtenu de concentration convenable avec de l'acétate de phénylhydrazine à froid, sans cependant obtenir aucune trace de phénylhydrazone peu soluble; donc il ne s'y trouve pas de mannose. Après plusieurs jours il se dépose des cristaux jaunes de phénylglucosazone.

Puisque dans ces expériences une partie du glucose est décomposée en acide lévulinique, acide formique et matière humique on ne saurait en déduire la quantité exacte de glucose que peut fournir la plumiéride; pourtant il semble que cette quantité s'élève à plus d'un tiers du poids.

L'expérience suivante vient à corroborer cette évaluation. Cinq gr. de plumiéride furent bouillies avec 250 gr. d'un acide chlorhydrique d'un demi pourcent durant 53 heures. En même temps une expérience comparative fut faite avec du glucose qui dans ces conditions encore fournit de la matière humique quoique très peu. En admettant, que la réaction était terminée dans ce laps de temps j'ai décoloré le liquide, séparé par filtration de la matière brune, par un peu de noir animal, qui sans aucun doute retient un peu de glucose; puis j'ai déterminé le pouvoir rotatoire dont j'ai calculé la teneur en glucose qui s'élévait à 1.6 gr.

Le poids de la matière brune lavée et séchée à l'air était un peu moindre que la moitié de la plumiéride employée.

On ne sera donc pas loin de la vérité en admettant que la plumiéride peut fournir un peu plus du tiers de son poids en glucose. Si la formule ci-dessus indiquée est la vraie, une molécule de plumiéride du poids de 470 produirait une molécule de glucose c'est à dire 38.3 p. 100.

Il est donc suffisamment démontré que la plumiéride est un véritable glycoside, mais en même temps il paraît qu'on ne peut obtenir le second produit du dédoublement par les acides qu'à l'état impur, c'est à dire souillé par la matière humique provenant de la décomposition du glucose. Aussi jusqu'ici tous mes efforts pour en obtenir une substance présentant quelque caractère de pureté ont échoué. Il faudra donc recourir à d'autres méthodes; j'ai déjà essayé des enzymes tels que la diastase, l'émulsine, la myrosine, la ptyaline mais sans résultatt. Pourtant il paraît que l'écorce de Plumiéra contient une enzyme capable de dédoubler la plumiéride, mais je n'ai pas encore réussi à obtenir par elle une quantité suffisante du second produit de dédoublement à l'état pur; néanmoins je continue ces recherches.

Dans ma première communication [1]) j'ai déjà fait ressortir la grande ressemblance entre la plumiéride et l'agoniadine et j'espérais obtenir l'écorce de Plumiéra lancifolia afin de préparer moi-même l'agoniadine pour un examen comparatif. Malheureusement il était impossible de me procurer cette écorce et j'étais donc bien heureux de recevoir de M. Peckolt un échantillon d'environ 5 gr. de la matière, préparée et examinée par lui et par Geuther et nommée par eux agoniadine.

Elle se composait de grumeaux colorés et gluants qui se dissolvaient dans l'eau avec une couleur brune et cette solution réduisait facilement la liqueur de Fehling et conte-

[1]) Ce Rec. 18, p. 342.

nait donc probablement du glucose. J'ai soumis la majeure partie de l'échantillon à des cristallisations répétées par l'éther acétique anhydre qui laissait indissoute une matière brune et gluante à pouvoir réducteur très intense. Après plusieurs recristallisations [1]) j'ai enfin obtenu de très beaux cristaux, qui avaient non seulement l'aspect et la forme de la plumiéride mais aussi tous les caractères physiques et chimiques en tant que je les connais.

M. le Prof. H. Behrens de Delft a bien voulu examiner et comparer entre eux les cristaux de la plumiéride et ceux de l'agoniadine. Les cristaux ont d'ordinaire l'aspect d'un rectangle ou d'un hexagone allongé, dont les deux angles opposés terminaux mesurent 90°. Dans leur position ordinaire ils produisent l'extinction droite, mais dans le nitrobenzène qui ne les dissout pas on peut les faire tourner sur eux-mêmes par l'addition d'un peu de benzène; c'est alors qu'ils montrent tantôt l'extinction droite tantôt l'extinction inclinée; ils appartiennent donc au système clinorhombique (monoclinique), le plan des axes optiques étant perpendiculaire au clinopinacoïde large. En les éclairant obliquement ils montrent des bords jaunes, conséquence de l'approximative égalité des indices de réfraction moyens tandis que la dispersion diffère. Ils sont incolores dans la position parallèle, jaunes dans la position perpendiculaire, dans la première l'index est plus grand, dans la seconde un peu plus petit que celui du nitrobenzène (1.554). Par l'accord entre la forme, la polarisation et l'index de réfraction on peut certainement conclure à l'identité de la plumiéride avec l'agoniadine.

L'agoniadine anhydre se décompose au dessus de 200° avant de fondre, cristallisée dans l'eau son point de fusion

---

[1]) Au commencement l'éther acétique sépara en se refroidissant une mince couche jaunâtre transparente au fond du vase; dissoute dans l'eau cette couche n'avait pas un goût amer mais doux et réduisait fortement la liqueur de Fehling. C'est probablement du glucose.

est à 153°. Sa solution dans l'eau avait un pouvoir rotatoire gauche égale à celui de la plumiéride. Elle présente la même coloration avec l'acide chlorhydrique; l'ébullition avec de l'acide chlorhydrique faible produit une matière brune et du glucose. Elle contient du méthoxyle, le dosage indiquait 7 p. 100, chiffre plus élevé que je ne l'avais obtenu avec la plumiéride, mais il convient d'ajouter que pour ce dosage je n'ai pas employé la partie la plus pure de l'agoniadine, parce qu'il me semblait suffisant de démontrer qualitativement la présence du méthoxyle et en outre l'on sait que dans ce dosage des écarts d'un demi pourcent ne sont pas rares.

Il me semble donc bien démontré que la substance retirée de l'échantillon d'agoniadine de M. Peckolt, par cristallisation dans l'éther acétique anhydre bouillant, n'est autre chose que la plumiéride, qui en est le principal composant. L'échantillon n'était pas pur, ou avait subi une altération profonde par le temps, de sorte qu'il contenait les produits de décomposition, une matière brune et du glucose.

La plumiéride et l'agoniadine étant identiques, d'après ce qui précède, je suis d'avis de rayer le nom d'agoniadine de la littérature chimiqne, quoiqu'en maint cas on ait l'habitude de garder le nom donné par celui qui a le premier découvert une substance. Il me semble que le nom de plumiéride, rappelant les plantes dans lesquelles on l'a trouvé, convient mieux, aussi parce qu'il se termine en ide, comme le mot glucoside, tandis que la terminaison ine convient mieux aux amines.

Je regarde donc la plumiéride comme un véritable glucoside, découvert par M. le Dr. Th. Peckolt en 1870 dans l'écorce de Plumiéra lancifolia et trouvé en 1894 par M. le Dr. W. G. Boorsma et par M. E. Merck dans celle de Plumiéra acutifolia.

Recherches sur l'Echinopsine, nouvel alcaloïde cristallisé,

PAR *M.* M. GRESHOFF.

La famille des Composées comprend un grand nombre de plantes, contenant des alcaloïdes qui n'ont pas encore été examinés, ainsi que je l'ai démontré [1]).

Parmi eux se trouve l'Echinopsine, que j'ai rencontré dans 15 différentes espèces du genre Echinops, et dont j'ai fait une étude plus détaillée [2]).

Ce sont surtout les graines de l'Echinops Ritro L. dépourvues des glumelles, qui m'ont servi à préparer l'alcaloïde; elles en contiennent plus d'un demi p. 100.

Pour la préparation de l'alcaloïde on commence à pulvériser les graines et à les épuiser par l'essence de pétrole afin d'éloigner une huile grasse [3]) dont elles contiennent

---

[1]) Nederlandsch Tijdschrift voor Pharmacie 1900 T. XII p. 137; Berichte der D. Pharmac. Gesellschaft 1900 T. X p. 148 („Sur la distribution des alcaloïdes dans la famille des Composées").

[2]) Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam. Zittingsverslag van 21 April 1900 p. 688—704.

[3]) Cette huile douce, faiblement jaunâtre, a un poids spéc. de 0,930 à 15°; elle se dessèche mais lentement. A chaud elle se dissout dans un volume égal d'alcool éthylique absolu, mais s'en sépare par le refroidissement. L'alcool méthylique ne la dissout pas. Par la saponification elle fournit un mélange d'acides se fondant à 41°.

environ 27.5 p. 100. On épuise ensuite à froid ou à chaud avec de l'alcool de 95 p. c. additionné de 3 p. c. d'acide acétique. Après évaporation de l'alcool on reprend le résidu par l'eau et on filtre. Le liquide est ensuite neutralisé par un alcali puis agité avec du chloroforme qui dissout l'alcaloïde et laisse après distillation des cristaux jaunâtres, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau, et décoloration avec le noir animal, ou dans le benzène.

L'échinopsine se cristallise très facilement avec une molécule d'eau en cristaux limpides rhombiques, à l'état anhydre elle forme des aiguilles groupées en plumes.

Elle a les propriétés générales des alcaloïdes, et n'est qu'une base faible. Son point de fusion se trouve exactement à 152°. Elle se dissout assez difficilement dans l'eau froide, à 15° une partie en 60 p., facilement dans l'eau bouillante, une p. sur 6. Elle est facilement soluble dans les alcools méthylique, éthylique et amylique.

Une fois cristallisée elle ne se dissout que difficilement dans l'éther dont elle exige à 15° environ 600 p. Le chloroforme la dissout très facilement. Le benzène qui est le meilleur moyen de purification la dissout peu à froid, plus à chaud environ 1 sur 10.

L'échinopsine est optiquement inactive en solution alcoolique de 2.5 p. 100 à 15° dans un tube de 100 m. m.

Les solutions de ses sels ne présentent aucune fluorescence, elles sont amères et vénéneuses, elles donnent des précipités avec les réactifs ordinaires sur les alcaloïdes, quoique ce ne soit pas en de très fortes dilutions. Le réactif le plus sensible est une solution d'iode ou l'acide phosphomolybdique. Une réaction spéciale est celle du perchlorure de fer; l'alcaloïde humecté d'une solution ferrique faible produit une couleur rouge de sang intense.

Chauffée l'échinopsine ne se décompose qu'au dessus de 350°. Fondue avec la potasse elle dégage une odeur d'ammoniaque et de pyridine.

L'analyse élémentaire donna les résultats suivants.

Trouvé				Calculé pour $C_{11} H_9 N O$
76.9.	76.4	76.8	C	77.2
6.2	6.0.	5.6	H	5.3
7.4	7.7		N	8.2.

La détermination du poids moléculaire par la méthode ébullioscopique, soit dans l'alcool soit dans le benzène, fournit des chiffres variant entre 175 et 186. Le poids moléculaire calculé pour $C_{11} H_9 N O$ est 171.

Le dosage d'eau dans l'hydrate fournit de 9.3 à 10.3 p. 100; une molécule d'eau exige 9.5 p. 100.

Le chlorhydrate d'échinopsine se cristallise d'une solution aqueuse en grands cristaux rhombiques. Ces cristaux contiennent de l'eau qu'ils perdent sous une cloche sur l'acide sulfurique; chauffés à 105° ils perdent aussi un peu d'acide chlorhydrique.

Leur composition répond à la formule $C_{11} H_9 N O. HCl + 2$ aq.

Le sulfate se cristallise en longues aiguilles qui contiennent tantôt 2 tantôt 8 molécules d'eau. Le nitrate répond à la formule $C_{11} H_9 N O. H N O_3 + 3$ aq. L'oxalate a la formule $(C_{11} H_9 N O)_2. C_2 H_4 O_2 + 4$ aq. et est très bien cristallisé. Le picrate est un précipité jaune, cristallisé, très difficilement soluble dans l'eau et de composition variable, se fondant à environ 215°.

La combinaison avec le bichlorure de mercure est très bien cristallisée et se dissout facilement dans l'eau bouillante. Son point de fusion se trouve exactement à 204°.

La combinaison avec le bijodure de mercure a la composition $(C_{11} H_9 N O H J)_2 + Hg J_2$. Recristallisée par l'alcool faible elle se fond à 178° et a une couleur légèrement jaunâtre.

La combinaison avec l'iode est cristallisée mais la couleur et la composition varient avec la quantité d'iode employée et la concentration des liquides; elle perd aussi facilement une partie de l'iode. Séchée, lavée avec le sulfure de carbone et recristallisée par l'alcool elle forme une

poudre cristallisée couleur de café, se fondant à ± 135°.

Cette combinaison qui par une solution d'iode se produit même dans les cellules des plantes, *et s'y sépare à l'état bien cristallisé*, peut servir à rechercher la localisation de l'alcaloïde dans les tissus de l'Echinops, ainsi que M. le Prof. E. Verschaffelt à Amsterdam l'a fait.

Mr. le Prof. R. Kobert à Rostock a examiné l'action toxique de l'Echinopsine, qui rappelle un peu celle d'un mélange de strychnine et de brucine, quoiqu'elle ne soit pas identique; car l'opisthotonus et l'irritation réflexe ne sont pas aussi prononcés et le coeur ressent plus l'influence toxique de l'échinopsine.

L'échinopsine rappelle non seulement par son action physiologique la pipéridone, la pyrrolidone etc mais aussi par quelques propriétés chimiques, qui semblent indiquer qu'elle est plutôt une amide qu'une amine. Elle a la composition d'une phénylpyridone, mais elle diffère de la phénylpyridone décrite [1]).

Sa réduction par la poussière de zinc dans un courant d'hydrogène fournit une amine d'odeur pyridique plus lourde que l'eau et peu soluble dans ce liquide mais pas identique avec l'une des phénylpyridines connues. L'oxydation par le permanganate de potassium qui se fait à froid n'a pas non plus donné un résultat décisif.

L'échinopsine n'est pas le seul alcaloïde que l'Echinops renferme, j'y ai rencontré d'autres: la β-échinopsine qui se fond à 135°, l'échinopséine et l'échinops-fluorescine, qui ne s'y trouvent qu'en quantités minimes et que je n'ai pu examiner encore.

Harlem. *Laboratoire du Musée Colonial.*

---

[1]) Ber. d. D. Ch. Ges. zu Berlin. T. XXIX, p. 1679.

Etudes sur la formation simultanée des produits de substitution isomères du benzène,

PAR *M.* A. F. HOLLEMAN.

Quatrième mémoire [1]. *Nitration du bromobenzène.*

(en commun avec M. B. R. DE BRUYN).

Depuis les recherches de M.M. HÜBNER et ALSBERG [2]) on sait que dans la nitration du bromobenzène on obtient les isomères ortho et para. M.M. COSTE et PARRY [3]) ont tâché d'évaluer la quantité de ces isomères qui se forment dans des circonstances variées. Leur méthode consistait dans la cristallisation du produit de la nitration dans de l'alcool de 50 p. 100, qui dissout assez facilement l'isomère ortho, très peu l'isomère para. Cette méthode ne peut donner des résultats exacts, parce que les savants nommés ont négligé l'influence qu'exerce la présence du corps ortho dans l'alcool sur la solubilité du corps para. Mais en laissant de côté cette cause d'erreur, il y en a encore une autre, c'est qu'ils n'ont pas tenu la température constante pendant la nitration. Les résultats obtenus par eux ne peuvent donc avoir de valeur

---

[1]) Pour les autres mémoires voir ce Rec. **18**, 267; **19**, 79 et 188. Les extraits des mémoires 2 et 3 qui se trouvent dans le „Chemisches Centralblatt", sont inexacts.

[2]) A. **156**, 311.

[3]) B. **29**, 788.

pour la connaissance exacte de la proportion, dans laquelle les deux isomères prennent naissance.

J'ai repris l'étude de cette nitration, en appliquant au produit nitré les méthodes décrites par moi pour l'évaluation de la quantité des isomères. J'ai d'abord suivi la méthode des points de solidification comme dans l'étude des produits de nitration du chlorobenzène [1]). Ensuite j'ai employé la méthode des poids spécifiques comme dans l'étude des produits de nitration du nitrobenzène [2]).

I. *Méthode des points de solidification.*

Elle consiste dans la détermination du point de solidification du produit de la nitration; quand on a construit d'abord la courbe des points de solidification de mélanges d'ortho- et de paranitrobromobenzène, on en déduit la composition du produit de nitration, ayant prouvé que celui-ci ne contient pas d'autres substances que ces deux isomères. Il faut donc: *a.* construire la dite courbe; *b.* prouver que le produit de nitration est pur.

---

a. Point de solidification de mélanges d'ortho- et de paranitrobromobenzène.

Le nitrobromobenzène ortho employé dans cette recherche provenait de la maison Kahlbaum; son point de fusion, déterminé de la manière ordinaire dans un tube capillaire, était de 41°—42°.

---

[1]) Ce Rec. **19**, 188.
[2]) Ce Rec. **19**, 79.

Le point d'ébullition était constant à 261° à pression ordinaire. En fondant cependant une quantité de 10—20 gr. de ce corps et en mesurant le point de solidification avec les précautions connues, ce point fut trouvé à 38°.0, ce qui prouve que la méthode de détermination du point de fusion dans le tube capillaire donne — au moins dans ce cas — un résultat trop élevé. J'ai partagé la substance par cristallisation fractionnée en deux parties; leur point de solidification se trouvait aussi à 38°.0. La substance était donc pure.

Le bromonitrobenzène para fut préparé par nitration du bromobenzène et purification du produit brut par des cristallisations répétées dans l'alcool. En tube capillaire son point de fusion était alors de 126°—127°. Il était parfaitement incolore. Le point de solidification fut déterminé avec une quantité plus grande à 123°.2; en éloignant la partie restée liquide et en déterminant ce point pour la partie solide, je trouvai 123°.4. La préparation était donc pure.

Comme le point de solidification qu'on trouve dépend beaucoup de la manière dont la masse fondue se refroidit, il est nécessaire d'employer toujours la même méthode. Celle qui fut suivie dans cette recherche était la suivante: pour les températures au-dessus de 80° j'ai enveloppé le réservoir, contenant le bromonitrobenzène, d'une couche épaisse de ouate et je l'ai introduit dans une étuve à toluène de V. Meyer. La flamme fut alors éteinte et tout se refroidit lentement. Pour les températures inférieures j'ai seulement placé le réservoir dans une couche épaisse de ouate. D'abord on lut les températures de minute en minute, vers le point de solidification à chaque demi-minute, en agitant doucement avec un fil de platine recourbé. Ordinairement la température s'élevait un peu quand la solidification avait commencé; le point le plus élevé fut pris comme point de solidification.

Voici le tableau des points de solidification des mélanges de l'ortho- et du parabromonitrobenzène.

p. 100 de para.	point de solidification.
0	38.0
3.64	36.0
8.19	34.3
9.52	33.9
10.60	34.0
11.19	35.5
11.55	36.2
12.43	38.4
12.61	39.1
25.71	61.8
29.24	66.2
32.40	69.8
60.91	97.7
64.08	99.6
67.79	102.3
100.0	123.3

Par la méthode graphique ou par interpolation on trouve: point eutectique 33°.5;

composition du mélange dans ce point: 10.3 p. 100 de para et 89.7 p. 100 d'ortho.

b. Nitration du bromobenzène et la preuve de la pureté du produit nitré.

M. Bandrowsky [1]) a montré récemment que les liqueurs-mères, qu'on obtient en cristallisant le produit de la nitration du bromobenzène dans l'alcool, peuvent contenir des quantités assez considérables de dinitrobromobenzène. Je puis confirmer entièrement ce résultat, quand on fait la nitration avec de l'acide nitrique de 1.52 p. s. et sans se soucier beaucoup

[1]) Bulletin de l'acad. des sciences de Cracovie, Mai 1900.

de la température. J'ai trouvé cependant qu'on peut obtenir un produit nitré, pratiquement exempt de dinitrobromobenzène, en opérant de la manière suivante: 20 gr. de bromobenzène pur de la maison Kahlbaum furent introduits en petites portions dans un mélange de 40 cM³. d'acide nitrique p. s. 1.48 et de 10 cM³. de cet acide p. s. 1.52. La température fut maintenue soit à 0° avec de la glace et du sel marin, soit à —30° par de l'acide carbonique solide et de l'alcool. Par une lente introduction du bromobenzène, et en agitant avec un fil de platine recourbé, on réussit facilement à tenir ces températures constantes à deux ou trois degrés près. Pendant l'opération il se sépare déjà une partie du produit nitré, formant bientôt avec l'acide une bouillie assez épaisse. Pour maintenir la masse dans un état de liquéfaction convenable, j'y ai mélangé encore deux fois 5 cM³. de l'acide nitrique p. s. 1.48.

Quand tout le bromobenzène avait été introduit, on laissait le mélange encore un quart d'heure en repos en tenant constante la température de 0°; cependant dans la nitration à —30° on laissait monter la température jusqu'à 0°. En versant dans de l'eau, le nitrobromobenzène se séparait tout-à-fait incolore; le lendemain surnageait dans l'eau une fort petite quantité d'aiguilles du produit para. On filtrait et lavait jusqu'à disparition de la réaction acide. Le produit obtenu, qui était tout-à-fait solide, fut séché à la température ordinaire sur des plats dégourdis, qui n'en enlevaient pas la moindre tache d'huile.

Pour la masse nitrée à 0° j'ai prouvé qu'elle est un mélange pratiquement pur d'ortho- et de paranitrobromobenzène. Alors on peut admettre que la masse nitrée à —30° ne contient pas d'impuretés non plus. D'ailleurs, la preuve directe en est donnée encore ci-dessous (p. 373).

Voici la méthode suivie. Quand le produit nitré contient des produits accessoires, le point eutectique n'est plus égal à celui d'un mélange des isomères ortho et para; il subit une dépression. D'autre part, quand on fond le produit par-

tiellement à une température aussi basse que possible, on obtient les corps accessoires dans la partie liquide, de sorte qu'on peut les accumuler ainsi, du moins quand leur quantité est petite. Le point eutectique d'un mélange pur d'ortho- et de paranitrobromobenzène ayant été trouvé à 33°.5 (p. 367), j'ai mis en contact 100 gr. du produit de nitration, se trouvant dans un entonnoir, avec de l'eau (comme source calorifique) de 35°.0 d'abord, c'est-à-dire d'une température un peu plus élevée que le point eutectique. Il ne se séparait point de matière fondue en essorant fortement à la trompe. Le point eutectique du produit doit donc coïncider sensiblement avec celui du mélange nommé [1]). Afin de gagner les produits accessoires, se trouvant éventuellement dans le produit nitré, à l'état concentré, j'ai dû traiter la masse avec de l'eau plus chaude. Ce fut seulement en élevant sa température à 65°—70°, qu'une quantité suffisante (environ 10 gr.) d'une matière huileuse passa avec l'eau. Cette matière se prit bientôt en masse. Après dessiccation son point de solidification fut trouvé à 58°.7; son poids spécifique fut évalué à 1.6266 à 80°.05.

C'est en comparant ce poids spécifique à celui d'un mélange pur des isomères ortho et para, ayant le même point de solidification, qu'il est permis de conclure que la quantité des produits accessoires doit être fort minime. Un mélange pur d'ortho et para, se solidifiant à 58°.7, a la composition de 23.2 p. 100 de para et 76.8 d'ortho. Le poids spécifique de l'orthonitrobromobenzène à 80°.05 fut trouvé à 1.6245, celui d'un mélange de 23.88 p. 100 de para et 76.12 p. 100 d'ortho, à la même température, à 1.6260. On en déduit qu'un mélange de 23.2 p. 100 de para et 76.8 d'ortho a un poids spécifique coïncidant sensiblement avec 1.6260, c'est-à-dire n'en différant pas d'une unité dans la quatrième décimale. Le poids spécifique de la matière hui-

---

[1]) Voir ce Rec. 19, 194.

leuse étant de 1.6266, celui-ci est donc 0.0006 plus haut, ce qui indique une trace d'un corps avec un poids spécifique plus élevé, donc du dinitrobromobenzène. Sa quantité peut être évaluée ainsi. Le poids spécifique des dinitrobromobenzènes n'est pas connu; cependant il est très probable qu'il sera à peu près de 2.00, donc 0.38 de plus que celui des mononitrobromobenzènes, parce que le poids spéc des dinitrochlorobenzènes diffère aussi 0.38 de celui des mononitrochlorobenzènes. Un pourcent de dinitrobromobenzène, se trouvant mélangé avec le mononitrobromobenzène, cause donc une augmentation du poids spéc. de 0.0038. Dans le cas qui nous occupe, elle n'était que de 0.0006, indiquant donc dans l'huile environ 0.2 p. 100 de corps dinitro, ou dans la masse entière de 0.02 p. 100, quantité tout-à-fait négligeable, parce que son influence sur le point de solidification est imperceptible. On a donc en effet le droit de considérer le produit de nitration du bromobenzène dans les circonstances décrites comme un mélange pur des isomères ortho et para.

Or, le point de solidification du produit nitré à 0° de différentes préparations fut trouvé à 97°.9, 98°.05, 98°.7, 98°.5, donc en moyenne à 98°.2 C, ce qui correspond à une composition de 38.3 p. 100 d'ortho- et 61.7 p. 100 de paranitrobromobenzène.

II. *Méthode des poids spécifiques.*

Il me sembla utile de comparer le résultat obtenu par la méthode que je viens de décrire avec celui d'une toute autre méthode, celle des poids spécifiques, d'autant plus que celle-là ne permet pas d'évaluer exactement, s'il se trouve dans le produit nitré de petites quantités de l'isomère méta. Suivant cette autre méthode on sature un dissolvant convenable

avec deux des isomères et l'on y ajoute un poids connu du mélange à analyser. Ce qui entre de plus en solution correspond à la quantité du troisième isomère se trouvant dans le mélange. On évalue la quantité qui est dissoute par la détermination du poids spécifique de la solution obtenue, en le comparant avec un tableau qui donne les poids spécifiques de solutions saturées de deux des isomères et contenant des quantités connues du troisième.

Comme dissolvant je choisis un mélange d'alcool éthylique et d'eau, ayant à 25°.0 un poids spécifique de 0.8043. La température de saturation de ce liquide avec l'ortho- et le paranitrobromo-benzène dut être prise à 0°, parce qu'elle est facile à maintenir constante et parce que les températures à partir de 25°.0 qui ont ce même avantage étaient exclues ici; en effet, en employant une quantité convenable de matière, la phase solide disparaissait pour faire place à une couche liquide, contenant les corps nitrés et de l'alcool en proportions variables avec leur quantité, ce qui rendrait donc les résultats illusoires.

Les pycnomètres, étant remplis à 0°, ne peuvent être pesés à la température ordinaire, parce que la solution en sort partiellement à cause de sa dilatation. Pour échapper à cette difficulté, je les ai plongés, après être remplis à 0°, dans un bain de 25°.0, dans lequel ils restèrent jusqu'à ce qu'ils eussent pris exactement cette température, contrôlée par le manque de mouvement des ménisques dans les parties capillaires (voir ce Rec. **19**, 85). Alors on les pesa. Les poids spécifiques donnés ci-dessus sont donc obtenus de la manière décrite.

Voici d'abord le tableau mentionné.

Température de saturation: 0°.	Poids spéc. à 25°.0
Solution saturée de *méta* et de *para* + 4.2997 gr. d'*ortho*nitrobromobenzène sur 100 gr. d'alcool . . .	0.8444
„ „ „ „ „ „ „ + 6.3286 „ „ „ „ „ „ . . .	0.8533
„ „ „ „ „ „ „ + 8.3274 „ „ „ „ „ „ . . .	0.8620
„ „ „ „ „ „ „ + 9.2568 „ „ „ „ „ „ . . .	0.8660
„ „ „ „ „ „ „ et aussi „	0.8801
„ „ „ „ „ „ „ ne contenant point d'*ortho*	0.8252
Solution saturée d'*ortho* et de *para* + 0.2422 gr. de *m*-nitrobromobenzène sur 100 gr. d'alcool	0.8513
„ „ „ „ „ „ ne contenant point de méta	0.8502

Afin de trouver la quantité de l'isomère ortho dans le produit de nitration du bromobenzène à 0°, obtenu comme auparavant (p. 368), j'ai fait le dosage suivant:

Température de saturation: 0°.	Poids spéc. à 25°.0
I. 10.01 gr. du produit nitré + 3.5 de méta + 44.43 gr. d'alcool	0.8622
II. 9.99 „ „ „ „ + 3.5 „ „ + 5 gr. d'ortho + 45.46 gr. d'alcool	0.8801

La solution II est saturée avec tous les trois isomères, et doit indiquer les produits accessoires se trouvant dans le produit nitré. On voit cependant que son poids spéc. coïncide exactement avec celui d'une solution saturée avec les isomères ortho-, méta- et para purs. La quantité des produits accessoires est donc nulle ou plutôt fort minime, comme cela a été prouvé aussi par la première méthode (p. 369).

Le poids spécifique de 0.8622 indique une quantité de 8.3739 gr. d'ortho dans 100 gr. d'alcool, donc de 3.7205 gr. dans les 44.43 gr. d'alcool présents; ces 3.7205 gr. doivent donc être présents dans 10.01 gr. du produit nitré, ce qui donne 37.2 p. 100 d'ortho. Pour trouver la quantité de l'isomère méta, se trouvant dans le produit nitré, j'ai fait le dosage suivant:

10.00 gr. du produit nitré + 5 gr. d'ortho + 44.26 gr. d'alcool	0.8505
Solution saturée d'ortho et de para.	0.8502

La quantité de méta correspond donc à une augmentation du poids spéc. de 0.0003, ce qui indique dans 100 gr. d'alcool 0.066 gr. de méta, ou dans les 44.26 gr. employés 0.029 gr.; parce qu'on a employé pour l'analyse 10.00 gr. du produit nitré, cela correspond à 0.3 p. 100.

Tandis que la première méthode a donné 38.3 p. 100 d'ortho et 61.7 p. 100 de para,

la seconde méthode a donné 0.3 p. 100 de méta, 37.2 p. 100 d'ortho et 62.5 p. 100 de para.

Il faut encore observer que dans la première méthode on trouve la petite quantité de méta comme ortho; par là le pourcentage en ortho trouvé par elle se réduit à 38.0.

La moyenne trouvée est donc, à part d'une fort petite quantité de méta:

37.6 p. 100 d'ortho et 62.1 de para,

dans la nitration à 0°.

Analyse du produit nitré à —30°.

La composition de ce produit est donnée par les dosages suivants.

Saturation à 0°.	poids spéc. à 25°.0.
I. 10.00 gr. du produit nitré + 5.5 gr. d'ortho + 3.5 gr. de méta + 50.12 gr. d'alcool	0.8797
II. 10.00 „ „ „ „ + 5.5 „ „ + 52.12 „ „	0.8502
III. 10.03 „ „ „ „ + 3.5 „ „ „ + 47.02 „ „	0.8573

I est la solution saturée avec les trois isomères, qui doit indiquer la quantité des produits accessoires. Son poids spéc. est inférieur de 0.0004 à celui d'une solution saturée avec les trois isomères à l'état de pureté; les produits accessoires font donc défaut, car leur présence serait indiquée par un poids spéc. plus élevé que 0.8801. A la rigueur le poids spéc. trouvé dans I doit être égal à ce chiffre, sa valeur inférieure peut être attribuée à ce que la saturation du liquide n'a pas été aussi complète que dans la construction du tableau de la p. 372. Alors il est probable que les poids spécifiques, trouvés dans II et III, sont aussi de 0.0004 trop bas; dans cette supposition il faut les augmenter de ce chiffre si l'on veut employer le tableau mentionné, parce que dans celui-là la solution saturée des trois isomères figure avec le poids spéc. de 0.8801. En faisant ainsi II donne pour méta 0.3 p. 100 et III pour ortho 34.4 p. 100; donc la quantité de para est de 65.3 p. 100.

Conclusion.

Comparons maintenant les résultats trouvés ici avec ceux de la nitration du chlorobenzène (ce Rec. 19, 203) aux

températures de 0° et de —30°. Quant aux chiffres, mentionnés pour le chlorobenzène dans le tableau ci-dessous, j'ai diminué ceux pour les pourcents d'ortho avec 0.3, en supposant que dans la nitration du chlorobenzène il se forme une quantité égale de l'isomère méta que dans celle du bromobenzène.

	Température 0°.		Température —30°.	
	C_6H_5Cl	C_6H_5Br	C_6H_5Cl	C_6H_5Br
ortho	29.8	37.6	26.6	34.4
para	69.9	62.1	73.1	65.3
ortho sur 100 parties de para	42.0	60.5	36.4	52.7

On en déduit: 1°. que la quantité de l'isomère ortho qui se forme dans la nitration du bromobenzène est plus considérable que dans celle du chlorobenzène;

2°. qu'un même changement de température n'altère pas — du moins dans les limites de l'exactitude atteinte — la relation dans laquelle les isomères prennent naissance. Car, tandis que la proportion des corps ortho à 0° est de $42.0 : 60.5 = 0.694$, celle des mêmes corps à —30° est de $36.4 : 52.7 = 0.691$. On pourra donc dès lors calculer une de ces quatre valeurs pour la proportion de l'isomère ortho en connaissant les trois autres. Connaissant par exemple les quantités du corps ortho sur 100 parties du corps para, qui se forment en nitrant le chlorobenzène à 0° et le bromobenzène à 0° et à —30°, il suit alors pour la quantité du chloronitrobenzène, se formant à —30° dans la nitration: $52.7 \times \frac{42.0}{60.5} = 36.6$, tandis que l'expérience donnait 36.4.

Observons encore que les températures de 0° et de —30° sont choisies arbitrairement; quand la proportion en question a la même valeur pour elles, il faut accepter qu'elle a encore la même valeur pour d'autres températures. En connaissant donc cette proportion et en sachant quelle quantité d'ortho se forme en nitrant p. e. le chlorobenzène à une certaine température, on peut calculer combien d'ortho se forme en nitrant le bromobenzène à cette même température.

3. Dans un mémoire précédent (ce Rec. **19**, 79) j'ai avancé que le rapport dans lequel se forment simultanément les isomères, est aussi le rapport entre les constantes de vitesse des réactions qui les font naître. On voit par ce qui précède que pour des corps semblables comme le chloro- et le bromobenzène, dans leur réaction avec l'acide nitrique, la fonction des constantes de vitesse varie de la même manière avec la température.

4. Il est curieux à observer que la quantité du corps ortho, calculée sur 100 parties du corps para, c'est-à-dire la relation dans laquelle se forment les deux isomères, est à peu près la même que celle des poids moléculaires du chlorobenzène (112.5) et du bromobenzène (157), car: $\frac{42.0}{60.5} = 0.694$ et $\frac{112.5}{157} = 0.716$.

Groningue, Décembre 1900.

Laboratoire de l'Université.

Sur l'oxydation de la mésitylméthylcétone par le permanganate de potassium et sur la préparation de l'acide triméthylbenzoïque,

PAR *M.* L. VAN SCHERPENZEEL.

Dans le but de préparer l'acide triméthylbenzoïque symétrique, la mésitylméthylcétone [1]) fut oxydée par le permanganate de potassium comme le prescrit CLAUS [2]). Les résultats très peu satisfaisants, que j'obtins, me forcèrent de faire une plus ample étude de cette oxydation.

Comme CLAUS se servit comme oxydant d'une solution de permanganate de 0.4 p. 100, il a dû employer 10 litres de liquide pour l'oxydation de 20 gr. de cétone. L'acide mésitylglyoxylique étant assez soluble dans l'eau, ce grand délayement est probablement une des causes du faible rendement qu'on obtient de cet acide, en travaillant selon la méthode susdite.

---

[1]) La mésitylméthylcétone fut préparée avec un très bon rendement, en employant la méthode de M. BOESEKEN (Bull. Soc. Chim. 19, p. 349; voir aussi ce Recueil XIX p. 19), c. à d. en faisant couler le mélange de mésitylène et de chlorure d'acétyle sur le chlorure d'aluminium, qui se trouve sous une couche de sulfure de carbone bien séché.

[2]) Journal f. pract. Chem. (2), 41, p. 504.

J'obtins de très bons résultats en travaillant comme le prescrivent V. Meyer et Dittrich [1]), c. à d. en ajoutant goutte à goutte une solution aqueuse de permanganate de potassium de 3 p. 100, faiblement alcaline, à la mésitylméthylcétone, refroidie par de la glace à 0°. L'emploi d'une turbine, recommandé par Meyer, accélère beaucoup la réaction. De cette manière 16 gr. de cétone furent oxydés par un litre de la solution permanganique.

J'observai, qu'outre l'acide mésitylglyoxylique, décrit par Claus, un autre acide s'était formé, différant du premier par son insolubilité dans le benzène, qui est un très bon dissolvant pour l'acide mésitylglyoxylique.

Cet acide fut séparé de la solution, acidulée par de l'acide sulfurique, en l'épuisant à quatre ou à cinq reprises au benzène; on l'obtint à l'état tellement pur, qu'il se prit en cristaux, après que le benzène avait été chassé par distillation. En opérant de cette manière j'évitais une décomposition partielle de l'acide mésitylglyoxylique, que je présume être causée par l'évaporation de la liqueur faiblement alcaline, opération inévitable, quand on opère selon Claus.

La solution acide, épuisée au benzène, fut neutralisée et évaporée à petit volume. L'acide sulfurique sépara un acide en petits cristaux qui, recristallisé de l'eau ou de l'alcool dilué, se présente en cubes, ressemblant souvent à ceux du sel marin, et fondant à 152° [2]).

Je supposai que cet acide, qui a le même point de fusion que l'acide triméthylbenzoïque et lui ressemble en outre dans sa forme cristalline, du moins d'après la description de Claus [3]), n'était autre que ce dernier acide, formé

---

[1]) L. Ann. 264, p. 135; voir aussi Glückmann Monatshefte 11, p. 248.

[2]) De petites quantités de cet acide se trouvaient encore dans le benzène, dans lequel l'acide mésitylglyoxylique avait été recristallisé.

[3]) l. c.

de l'acide mésitylglyoxylique par l'oxydation du groupe —CO—COOH en —COOH. Pourtant ce n'est pas le cas, comme je le démontrerai plus tard.

L'acide mésitylglyoxylique, purifié par la recristallisation dans le sulfure de carbone ou dans le benzène, forme des cristaux apparemment cubiques d'un jaune clair, dont, en concordance avec les données connues, le point de fusion fut trouvé à 116° [1]).

Pour ce qui concerne la transformation de l'acide mésitylglyoxylique en acide triméthylbenzoïque, Claus (l. c. p. 506) mentionne qu'on parvient aisément au but par oxydation, sans nommer l'oxydant dont il s'est servi. Un de ses élèves, M. Nass [2]), décrit la formation de l'acide triméthylbenzoïque par l'oxydation de la mésitylméthylcétone par le permanganate de potassium à la température ambiante. J'ai répété cette expérience, comme on le verra plus tard, avec un tout autre résultat. En outre je fis réagir sur 1.5 gr. d'acide mésitylglyoxylique une solution aqueuse (100 c. c.) faiblement alcaline de 0.75 gr. de $KMnO_4$. Après que l'oxydation eût eu lieu et le peroxyde de manganèse eût été séparé par filtration, la liqueur acidulée fut épuisée à l'éther. Le résidu, qui resta après l'évaporation de l'éther, ne se dissout que partiellement dans le benzène. La substance dissoute n'était autre que l'acide mésitylglyoxylique presque pur. Les 0.2 gr. qui restaient non dissous avaient un point de fusion bien au-dessus de 180°; je parlerai plus loin de ce produit, qui ne pouvait être de l'acide triméthylbenzoïque.

De même un essai fait en employant une solution de per-

---

[1]) L'acide était pur. 0.1990 gr. de substance, séchée sur de l'acide sulfurique, donnèrent 0.5018 gr. de CO_2 et 0.1159 gr. de H_2O ou 68.8 p. 100 C et 6.5 p. 100 H. Calculé 68.8 p. 100 C et 6.3 p 100 H.

[2]) Dans sa thèse: „Ueber die Oxydation alkylierter Benzoësäuren zu mehrbasischen Säuren. Freiburg i. B. 1889, p. 23.

manganate, acidulée par l'acide sulfurique, ne donna pas de résultat satisfaisant.

L'acide mésoxalique étant aisément transformé en acide oxalique par oxydation avec une solution de nitrate d'argent ammoniacale, j'espérais atteindre mon but en chauffant l'acide mésitylglyoxylique en solution ammoniacale avec du nitrate d'argent. Peu d'argent seulement se déposa et je ne pus démontrer la présence d'un autre acide que l'acide mésitylglyoxylique. De 1 gr. d'acide, que je pris pour l'essai, je pus regagner 0.9 gr., avec un point de fusion de 112° à 114°.

Claus [1]) ayant observé la transformation de l'acide m-xylylglyoxylique en acide diméthylbenzoïque, en faisant bouillir le premier pendant quelques heures avec de l'acide nitrique dilué, j'ai essayé d'opérer par cet oxydant la transition de l'acide mésitylglyoxylique en acide triméthylbenzoïque. Le résultat ne fut que peu satisfaisant. 10 gr. d'acide mésitylglyoxylique furent traités avec de l'acide nitrique bouillant d'un poids spéc. de 1.1. J'obtins 2.4 gr. d'acide triméthylbenzoïque et comme produit principal un acide, qui pourrait être un acide diméthylphtalique, mais qui en tout cas n'est pas l'acide bibasique au point de fusion 220°—222° dont je parlerai tout de suite.

M.M. Hoogewerff et van Dorp [2]) ont trouvé qu'on parvient de même à une transformation de l'acide mésitylglyoxylique en acide triméthylbenzoïque en le chauffant avec de l'acide sulfurique concentré. De 5 gr. d'acide mésitylglyoxylique je préparai de cette manière 2.3 gr. d'acide triméthylbenzoïque, point de fusion 147°—149°, d'où suit que cette méthode est à préférer. L'acide triméthylbenzoïque est aisément soluble dans l'eau chaude et dans l'alcool. Du dernier dissolvant il cristallise sous forme de cubes.

---

[1]) Ber. D. chem. Ges. 19, p. 231.

[2]) Communication privée.

0.1777 gr., séchés sur de l'acide sulfurique, donnèrent 0.4768 gr. de CO_2 et 0.1199 gr. de H_2O.

Trouvé		Calculé pour $C_{10}H_{12}O_2$
73.2 p. 100	C	73.2 p. 100
7.5 „	H	7.3 „

Il y avait encore à éclaircir la nature de deux produits, nommés dans cette note: 1°. de l'acide p. d. f. 151°—152°, se formant comme produit accessoire lors de la préparation de l'acide mésitylglyoxylique par l'oxydation de la cétone au moyen du permanganate de potassium à 0°; 2°. de la substance insoluble dans le benzène, que j'avais observée en traitant l'acide mésitylglyoxylique par cet oxydant à la température ordinaire.

I. Pour ce qui concerne le premier, je reconnus bientôt que j'avais affaire à un acide $C_{11}H_{14}O_3$, et non à l'acide triméthylbenzoïque.

0.2039 gr., séchés sur de l'acide sulfurique, donnèrent 0.5080 gr. de CO_2 et 0.1330 gr. de H_2O.

Trouvé:		Calculé pour $C_6H_2\begin{smallmatrix}(CH_3)_3\\COOH\end{smallmatrix}$	$C_{11}H_{14}O_3$
68.0	C	73.2	68.1
7.3	H	7.2	7.3

L'acide $C_{11}H_{14}O_3$ peut être interprété comme acide mésitylglycolique $C_6H_2<\begin{smallmatrix}(CH_3)_3\\CH<\begin{smallmatrix}COOH.\\OH\end{smallmatrix}\end{smallmatrix}$

Cet acide a été préparé par Feist [1]) en réduisant l'acide mésitylglyoxylique par l'amalgame de sodium. Feist donne comme point de fusion 147°. Il décrit aussi l'éther méthylique de cet acide, dont il trouve le point de fusion à 92°. Après avoir préparé de l'acide $C_{11}H_{14}O_3$ susdit l'éther méthylique, je le trouvai identique à l'éther de l'acide

---

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 24, p. 3544.

mésitylglycolique de Feist; j'observai le point de fusion 90°—91°.

On entend facilement que l'acide mésitylglycolique prend naissance lors de l'oxydation en solution alcaline de la mésitylméthylcétone, et on peut citer plusieurs cas analogues. Comme un des produits de l'oxydation de $C_6H_2<^{(CH_3)_3}_{CO-CH_3}$ l'aldéhyde $C_6H_2<^{(CH_3)_3}_{CO-C\,H\,O}$ sera formé, et dans la solution alcaline, dans laquelle l'oxydation a lieu, cet aldéhyde se changera en acide $C_6H_2<^{(CH_3)_3}_{CH<^{COOH}_{OH}}$. Le glyoxal par les alcalis est transformé en acide glycolique [1]), le phénylglyoxal en acide phénylglycolique [2]); ce dernier prend aussi naissance [3]), quand l'acétophénonedibromure est saponifié par un alcali, réaction ou l'aldéhyde sera bien le corps intermédiaire.

Il n'est pas facile de décider, si Claus et Nass ont eu entre les mains cet acide mésitylglycolique au lieu de l'acide triméthylbenzoïque. Ils ne donnent pas d'analyse de leur acide; la forme des cristaux de l'acide triméthylbenzoïque ressemble quelque peu à celle de l'acide mésitylglycolique; les points de fusion des deux acides ne diffèrent que peu. Le fait, que ces auteurs ont préparé de leur acide l'acide diméthyltéréphtalique par une oxydation prolongée avec le permanganate de potassium à température plus élevée, ne prouve rien, cet acide devant aussi se former par oxydation de l'acide mésitylglycolique.

Mis en contact avec de l'acide sulfurique concentré, l'acide mésitylglycolique se dissout, et la solution montre

---

[1]) Débus, L. Ann. **102**, p. 26.

[2]) Muller et v. Pechmann, Ber. d. D. chem. Ges. **22**, p. 2556.

[3]) Engler et Wohrle, ibid. **20**, p. 2201.

une coloration rouge, qui devient de plus en plus intense; en chauffant doucement, l'acide sulfureux se produit.

Je n'ai pas réussi à élucider cette réaction. En ajoutant de l'eau à la solution dans l'acide sulfurique, colorée en rouge et fraîchement préparée, un corps légèrement teint en jaune est précipité, qui de nouveau se colore en rouge avec de l'acide sulfurique, du moment où la concentration de celui-ci atteint un certain degré. L'acide chlorhydrique ne produit pas cet effet. Dans la potasse caustique le précipité susdit se dissout avec coloration brune; les essais, pour isoler de cette solution un sel cristallisé, sont restés infructueux. Quand on précipite par de l'eau une solution dans l'acide sulfurique, préparée quelques jours auparavant, il se forme un dépôt résineux, brun.

C'est justement par l'observation de cette coloration rouge, se produisant lorsque je dissolvais l'acide mésitylglycolique dans l'acide sulfurique, que je fus conduit à le distinguer de l'acide triméthylbenzoïque, que je croyais avoir en mains mais qui, à l'état pur, se dissout sans coloration dans l'acide sulfurique. De même cette réaction est une preuve de plus, que c'est vraiment l'acide mésitylglycolique que j'ai isolé. Claus [1]) lui-même fait observer, que l'acide m-xylylglycolique se dissout dans l'acide sulfurique avec production d'une intense coloration rouge et que, par l'addition d'eau, on sépare un corps blanc de cette solution. Bornemann [2]) fait la même remarque pour les nitriles des acides phényl- et tolylglycoliques.

Après avoir observé, que l'acide mésitylglycolique se forme comme produit accessoire lors de l'oxydation de la mésitylméthylcétone en solution alcaline par le permanganate de potassium, je tâchai de prévenir la formation de cet acide, pour faire monter le rendement en acide mésitylglyoxylique, en faisant passer pendant l'oxydation dans le

---

[1]) Journal. f. prakt. Chemie (2) 41, p. 487.

[2]) Ber. d. D. chem. Gesell. 17, p. 1469.

liquide un courant de gaz carbonique. Mais la réaction oxydante se trouvait tellement ralentie, que le procédé ne me semble pas avantageux.

II. En oxydant la mésitylméthylcétone à la température ordinaire par le permanganate de potassium, en quantité calculée pour former l'acide triméthylbenzoïque, comme le prescrit NASS [1]), une certaine quantité de cétone reste inattaquée. Après séparation du peroxyde de manganèse, la liqueur filtrée fut neutralisée et évaporée à petit volume; le précipité, qui se forma alors par l'addition d'acide sulfurique, fut épuisé par le benzène. Tandis que dans la solution benzénique je ne pouvais déceler que l'acide mésitylglyoxylique, le résidu, d'un point de fusion d'environ 240°, se comporta comme un sel acide potassique et contenait 8 p. 100 de potassium. De ce sel l'acide fut isolé. Il est très-peu soluble dans le benzène, mais se dissout aisément dans l'eau chaude, dans l'alcool et dans l'acétone. Les cristaux qui se déposent de la solution aqueuse chaude ont une teinte jaunâtre et fondent à 220°—222° en se décomposant.

Cet acide se forme toujours en petite quantité quand, en préparant l'acide mésitylglyoxylique par oxydation de la cétone, la température monte à quelques degrés au-dessus de 0°, ou quand ce dernier acide est oxydé à température ordinaire (voir page 379).

Je n'ai pas réussi à élucider complètement la nature de cet acide. Ce n'est pas l'acide diméthylphtalique.

0.2553 gr., séchés sur de l'acide sulfurique, donnèrent 0.5588 gr. de CO_2 et 0.1048 gr. de H_2O.

Trouvé: 59.7 p. 100 de C et 4.6 p. 100 de H.

Pour $C_6H_2\begin{matrix}(CH_3)_2\\(COOH)_2\end{matrix}$ le calcul exige 61.9 p. 100 de C et 5.2 p. 100 de H. L'analyse correspond mieux à un acide

---

[1]) l. c.

$C_{11}H_{10}O_5$, calculé 59.5 p. 100 de C et 4.5 p. 100 de H, qui pourrait alors avoir la constitution $C_6H_2\begin{cases}(CH_3)_2\\ CO-COOH.\\ COOH\end{cases}$

Je n'ai pas réussi à préparer des sels cristallisables de cet acide. Du titrage avec l'eau de baryte on calcule un poids moléculaire de 220, l'acide supposé bibasique. Théorie pour $C_{11}H_{10}O_5$: 222.

J'ai encore tâché, afin de prouver la constitution susdite de cet acide, de le transformer en acide diméthylphtalique en l'oxydant à 60° en solution alcaline par la quantité de permanganate de potassium calculée. De 0.5 grammes de l'acide je regagnai 0.4 gr., sans que je pusse déceler un autre acide. On pouvait s'attendre à ce résultat, l'acide $C_{11}H_{10}O_5$ étant justement le produit principal de l'oxydation de l'acide mésitylglyoxylique dans les mêmes circonstances. Chauffé avec de l'acide nitrique du p. sp. 1.1 l'acide, dont la formule est probablement $C_{11}H_{10}O_5$, ne se transforme pas en $C_{10}H_{10}O_4$, ce qui ne semble pas favorable à l'hypothèse, émise pour sa constitution, vu les résultats, obtenus avec l'acide mésitylglyoxylique, mentionnés plus haut.

Laboratoire de chimie
de l'Ecole Polytechnique de Delft.

Sur la distinction microchimique des hydrocarbures du goudron de houille,

PAR *M.* H. BEHRENS.

I. *Hydrocarbures solides.*

Dans le but de trouver une méthode microchimique facile et sûre pour la recherche et la distinction des hydrocarbures solides du goudron de houille, j'ai étudié les combinaisons de ces hydrocarbures avec des dérivés nitrés aromatiques. Les résultats obtenus n'ont pas répondu à tous les égards à mon attente; ils méritent cependant d'être plus généralement connus.

En expérimentant avec l'acide picrique je reconnus bientôt, que je n'atteindrais pas mon but avec ce réactif. Les produits d'addition de l'acide picrique avec l'anthracène, le pyrène, le chrysène et le carbazol diffèrent si peu, quant à la forme et la couleur, que leur distinction devient très incertaine. La même remarque s'applique aux produits d'addition avec le naphtalène, le fluorène et le phénanthrène. En employant l'acide picrique on doit en outre se servir de l'alcool et du benzène, tandis que la manipulation de ces dissolvants sur les porte-objets (surtout de l'alcool) entraîne de graves inconvénients.

On atteint le mieux le but proposé en employant comme réactifs les quinones nitrées et comme dissolvant le

nitrobenzène. A des températures élevées celui-ci dissout de grandes quantités d'hydrocarbures et de nitroquinones, et ne s'étend guère sur le porte-objet. Son adhésion au verre est si minime, que des gouttes assez grandes conservent la forme de demi-sphères. Les nitroquinones sont préférables aux autres composés nitrés par leur activité et par la variété de forme et de couleur, que l'on trouve dans leurs produits d'addition avec les hydrocarbures.

Parmi les nitroquinones il y en a une, la β-dinitroanthraquinone (réactif de Fritsche), qui est employée depuis des années dans la recherche des hydrocarbures. Elle peut servir à attester la présence de l'anthracène, avec laquelle elle forme de beaux rhombes rouge violet, et du carbazol qui donne des rhombes violet bleuâtre. Les produits d'addition avec le fluorène, le phenanthrène etc., ne sont pas caractéristiques. La sensibilité laisse à désirer, et comme en outre le réactif, à ce qu'il paraît, ne se trouve pas dans le commerce et que sa préparation est difficile et longue, il ne saurait être employé pour notre but.

Avec l'α-dinitrophénanthrènequinone j'ai obtenu de si bons résultats, qu'elle mérite d'être nommée en premier lieu. En chauffant avec modération la phénanthrènequinone avec de l'acide azotique d'un poids spécifique de 1.5, c'est la dinitroquinone-α qui est principalement formée. Elle est précipitée de sa solution avec de l'eau; en la lavant avec ce liquide elle peut être suffisamment purifiée. Avec le naphtalène elle donne de très beaux rhombes jaunes, avec l'acénaphtène des rhombes orangés moins bien développés, avec le fluorène et le phénanthrène des prismen· bruns, avec l'anthracène des rhombes gris, dichroïques du jaune gris jusqu'au bleu indigo, avec le carbazol (qui ici aussi se comporte comme l'anthracène) des rhombes d'un violet grisâtre [1]), avec le chrysène des

[1]) Réaction d'une sensibilité extrême, qui n'est que peu altérée par la présence d'hydrocarbures.

aiguilles rouge vermillon, groupées en éventail. La sensibilité de ces réactions est en général suffisante, elle est même très grande pour celles avec le carbazol et le chrysène; les réactions sont en outre faciles à observer, les produits d'addition se séparant en général sous forme de cristaux bien développés. Des individus moins bien développés ne se trouvent que dans des solutions très impures.

En second lieu je fais mention de l'acide chrysamique (tétranitrochinizarine), qui excelle par la sensibilité remarquable de ses réactions avec les hydrocarbures. Les produits d'addition se présentent le plus souvent sous forme d'aiguilles vertes, avec un dichroïsme jusqu'au jaune ou brun. Les combinaisons avec le naphtalène et l'acénaphtène forment une exception. Avec le naphtalène on obtient de petits rhombes et des carrés rouge foncé, avec l'acénaphtène de courtes aiguilles bleu verdâtre, caractérisées par un dichroïsme très prononcé, du vert jaunâtre jusqu'au bleu vif.

En travaillant avec les deux réactifs nommés, on ajoute au mélange des hydrocarbures et de nitrobenzène un peu du réactif, on chauffe jusqu'à dissolution et on laisse refroidir peu à peu. Si au bout de cinq minutes des cristaux ne se sont pas formés, on peut concentrer la liqueur en chauffant. En ayant soin que le verre autour de la goutte soit chauffé uniformément, celle-ci ne se déplacera pas et ne changera pas de forme. Pour se débarrasser d'une eau-mère fortement colorée, on la met en contact avec une goutte de xylène. Le nitrobenzène lui fait place et peut être chassé tout-à-fait. Le xylène peut être remplacé de la même manière par l'alcool isobutylique.

Les réactifs sont employés successivement, de telle manière, que l'on se sert de la dinitrophénanthrènequinone principalement pour s'orienter et de l'acide chrysamique pour la détermination définitive. Les réactifs sont sans valeur pour des mélanges de fluorène et de phénanthrène et pour le pyrène. Dans le premier cas la cause en doit être attribuée

à la ressemblance des produits d'addition quant à la forme et à la couleur, tandis que les combinaisons du pyrène sont trop solubles et cristallisent mal. Ici on doit se servir d'autres moyens. Le naphtalène, l'acénaphtène et le fluorène peuvent être entraînés à la vapeur d'eau et sont reconnus sous forme de produits d'addition. Une partie du fluorène reste dans le résidu avec le phénanthrène, l'anthracène etc. Par sublimation fractionnée on obtient le phénanthrène et le fluorène dans le premier enduit, le pyrène dans le dernier; ils sont extraits avec de l'alcool. Pour leur identification on tire parti de la circonstance, que les produits d'oxydation du fluorène et du carbazol ne sont pas des quinones. On effectue l'oxydation avec de l'acide chromique et de l'acide acétique glacial. Un centigramme de substance suffit, pourvu qu'on évite un grand excès d'acide chromique [1]). Les quinones peuvent ensuite être isolées par évaporation et sublimation. Une couleur jaune citron des enduits indique la phénanthrènequinone, une couleur rouge la pyrènequinone. On peut reconnaître la phénanthrènequinone, dissoute dans de l'acide acétique glacial, à l'état de phénazine à l'aide de l'orthophénylènediamine. Cette phénazine forme des aiguilles jaunes, qui sont colorées en rouge par l'acide chlorhydrique concentré. On peut encore se servir du carbazol qui, en solution nitrobenzénique, donne avec la phénanthrènequinone un produit d'addition, cristallisant en de beaux rhombes couleur de cuivre. Les réactions de la pyrènequinone sont celles d'une paraquinone. Dissoute dans le nitrobenzène elle forme avec l'hydroquinone des aiguilles d'une quinhydrone, douées d'un dichroïsme caractéristique du rouge vif jusqu'au vert clair. L'anthraquinone s'obtient de même par oxydation avec de l'acide azotique concentré, qui donne avec d'autres hydrocarbures du goudron de houille des dérivés nitrés; elle peut être reconnue sans réactifs à l'aide de la lumière

---

[1]) Un petit excès peut être neutralisé avec du carbonate de calcium.

polarisée. Une cristallisation dans le nitrobenzène fournit des rhombes et des lentilles à peu près incolores. En les tournant au-dessus du nicol polarisateur ils disparaissent chaque fois que la direction de la diagonale longue coïncide avec la direction des vibrations de la lumière. Les réactions de la chrysènequinone sont très caractéristiques; comme les orthoquinones elle forme des combinaisons avec le bisulfite de sodium, avec les orthodiamines et avec le carbazol, comme les paraquinones elle donne avec l'hydroquinone en solution nitrobenzénique une quinhydrone [1]). Celle-ci se présente sous l'aspect de prismes, beaucoup plus longs et gros que les tablettes de la quinone, plus foncés et d'un dichroïsme plus prononcé. Quant à la forme et à la couleur la phénazine de la chrysènequinone ressemble aux phénazines des quinones du phénanthrène et du rétène, elle s'en distingue cependant par sa réaction avec l'acide chlorhydrique concentré. Les phénazines de la phénanthrènequinone et de la rétènequinone ne sont pas dissoutes par l'acide chlorhydrique; sans changer de forme les cristaux deviennent rouge vermillon, mais perdent de nouveau cette couleur quand on les sèche; l'acide chlorhydrique dissout au contraire les phénazines de la chrysènequinone et de la naphtoquinone en se colorant en brun. D'après ces réactions l'analogie entre le chrysène et le naphtalène semble être plus grande qu'entre le chrysène et le phénanthrène.

Dans ce qui précède j'ai déjà indiqué le chemin à suivre dans l'examen microchimique de l'anthracène brut; il n'y manque que la méthode pour reconnaître la présence de l'acridine. Celle-ci est extraite à chaud de l'anthracène brut par de l'acide sulfurique dilué et précipitée comme chromate, accompagnée de bases quinoléiques. La quantité du précipité suffit en général pour le purifier par une cristallisation dans

---

[1]) Ajoutons en passant, que l'anthraquinone et l'acénaphtènequinone diffèrent des autres quinones quant à ces réactions. Elles ne réagissent ni avec les diamines, ni avec l'hydroquinone.

l'eau chaude. Le chromate est ensuite décomposé en le chauffant avec de la soude caustique, opération dans laquelle les restes des bases quinoléiques s'évaporent; l'acridine est extraite de la solution en agitant celle-ci avec du benzène ou de l'éther de pétrole, elle est dissoute dans de l'acide chlorhydrique et isolée enfin à l'état de chloromercurate. Par précipitation fractionnée avec le chlorure mercurique l'anthracène brut m'a fourni deux chloromercurates différents. Le premier précipité est formé de petits cristaux rouge brique, les cristaux jaunes du second sont plus grands; ce dernier précipité est le chloromercurate de l'acridine, le premier probablement le sel double d'une acridine d'un poids moléculaire plus élevé, par exemple de la phényl- ou de la naphtylacridine.

La sensibilité de la réaction de l'acide chrysamique avec l'anthracène est telle, que cette réaction peut servir pour reconnaître l'anthracène, obtenu d'après la méthode de M. Graebe (réduction par la limaille de zinc) de quantités microchimiques de matières colorantes dérivées de l'anthracène. On mélange les matières colorantes avec de la limaille de zinc, on introduit dans la partie étirée et scellée à la lampe d'un tube de verre de Jéna (de 60 m.m. de longueur et d'un diamètre intérieur de 3 m.m.) d'abord le mélange, puis une couche de limaille de 10 m.m., et on chauffe ensuite au rouge cette couche, en ayant soin de refroidir la partie vide du tube en l'enveloppant de papier mouillé. La partie contenant le mélange n'est pas chauffée dans la flamme. On sépare ensuite la partie vide par un trait de lime et on dissout l'enduit dans quelques gouttes de benzène, que l'on porte l'une après l'autre sur un porte-objet, afin de concentrer le résidu sur une étendue aussi restreinte que possible. Enfin on ajoute une goutte d'une solution nitrobenzénique d'acide chrysamique, saturée à froid, qui occasionne la séparation des aiguilles vertes du produit d'addition. L'expérience donna un résultat positif avec le bordeaux d'alizarine (tétraoxyanthraquinone) et aussi avec le bleu d'anthra-

cène, une des hexaoxyanthraquinones, tandis qu'une autre, l'acide rufigallique, fut brûlée pour la plus grande partie, ce qui rendit difficile d'obtenir un enduit en quantité suffisante. Le bleu d'alizarine donne de l'anthraquinoléine, pour laquelle je n'ai pas trouvé de réaction recommandable. Il est cependant facile de reconnaître le bleu d'alizarine à l'aide de l'acide sulfurique concentré. La matière colorante se dissout à chaud dans cet acide; en séjournant à l'air la solution attire l'humidité et dépose le sulfate en aiguilles rouge clair qui, sans changer de forme, se colorent en bleu par les alcalis et même déjà par l'acétate de sodium.

Qu'il me soit permis de dire encore quelques mots sur le carbazol, qui se comporte d'une manière très remarquable. Les produits d'addition du naphtalène et de l'anthracène avec la dinitrophénanthrènequinone-α montrent de l'analogie quant à la forme et celui du carbazol se range de leur côté, tandis que d'après la formule de constitution acceptée par la plupart des chimistes le carbazol doit être placé auprès du fluorène. Celui-ci cependant forme un second groupe avec le phénanthrène; les produits d'addition de ces hydrocarbures avec la dinitrophénanthrènequinone correspondent quant à la forme et à la couleur, mais diffèrent de celui de l'anthracène. On peut se rendre compte de ces faits en considérant le fluorène et le phénanthrène comme des dérivés du diphényle, et en se figurant que des groupes nitro attaquent des deux côtés de la liaison diphényle [1]); mais alors le carbazol ne peut pas être pris comme diphénylène-imide. On doit plutôt le considérer comme un dibenzopyrrol, dans lequel le noyau pyrrolique, combiné à des restes phénylène, exerce, comme le thiophène, les fonctions d'un noyau phényle. Cette supposition est appuyée d'une

---

[1]) Pourvu qu'une seconde liaison, par l'intermédiaire de CH_2 ou $HC=CH$, maintienne en place les différentes parties de la molécule de l'hydrocarbure; quand cette condition n'est pas remplie, comme dans le cas du diphényle lui-même, un produit d'addition ne se forme pas.

part par la coloration du bois de sapin avec le carbazol et l'acide chlorhydrique, d'autre part par la ressemblance qui existe entre les produits d'addition du benzopyrrol (indol) et du naphtalène, du carbazol et de l'anthracène.

Résumé schématique.

1. Des rhombes sont formés par la dinitrophénanthrènequinone-α avec:
   le naphtalène, l'acénaphtène, l'indol, l'anthracène, le carbazol.

1*a*.	Rhombes	*jaunes.*	Naphtalène (avec l'acide chrysamique de petits rhombes rouges).
1*b*.	„	*bruns.*	Indol (avec le chloranile des prismes couleur chocolat, doués d'un dichroïsme jusqu'au noir).
1*c*.	„	*orangés.*	Acénaphtène (avec l'acide chrysamique des aiguilles bleu vert, dichroïsme jusqu'au bleu).
1*d*.	„	*gris.*	Dichroïsme jusqu'au bleu: anthracène (donne avec l'acide chrysamique des aiguilles vertes; en le tournant dans la lumière polarisée le produit d'oxydation, cristallisé dans le nitrobenzène, disparaît suivant la direction axiale).
1*e*.	„	*violets.*	Carbazol (donne avec l'acide chrysamique des aiguilles vertes; il est détruit par l'acide chromique).

2. Des prismes bruns sont formés par la dinitrophénanthrènequinone-α avec:
   le fluorène, le phénanthrène.

2*a*. La substance est entraînée avec le naphtalène à la vapeur d'eau; le produit d'oxydation (avec de l'acide chromique) n'est pas une quinone: fluorène.

2*b*. La substance sublime avec l'anthracène; le produit d'oxydation est une orthoquinone jaune: phénanthrène (réaction avec le carbazol).

3. Des aiguilles rouges sont formées par la dinitrophénanthrènequinone-α avec:

le chrysène (se sublime après l'anthracène).

4. Des tiges brun rouge sont formées (difficilement) par la dinitrophénanthrènequinone-α avec:

le pyrène (donne avec l'acide chrysamique des baguettes vert noir; se sublime avec le chrysène, dont il peut être séparé par l'alcool; le produit d'oxydation est une paraquinone rouge).

II. *Hydrocarbures liquides.*

Des expériences avec les produits d'addition de nitroquinones et d'hydrocarbures liquides ont donné des résultats peu encourageants. Par contre les corps formés par l'action de l'iode sur les sels des dérivés amidés de ces hydrocarbures étaient en partie assez caractéristiques et plus maniables qu'on ne l'aurait pu prévoir. Faute de meilleures réactions je communiquerai mes résultats.

On peut nitrer aisément de petites quantités d'hydrocarbures liquides avec leur triple volume d'acide azotique d'un poids spécifique de 1.5, en se servant de petites éprouvettes d'un diamètre de 5—7 m. m. Avec le benzène la nitration s'accomplit en peu de temps à la température ordinaire, avec les homologues on doit parfois chauffer doucement pour les dissoudre. Les produits nitrés sont précipités avec de l'eau, dissous au besoin dans un peu de chloroforme ou de sulfure de carbone, débarrassés des dissolvants

et d'un peu d'eau en chauffant, et réduits au moyen du sulfure d'ammonium. Cette dernière opération s'effeetue de nouveau dans une éprouvette étroite, bien fermée par un bouchon, à une température d'environ 70°. Un peu d'alcool accélérant la réaction, on se sert de ce dissolvant pour introduire le produit nitré dans l'éprouvette. Après environ 10 minutes (le benzène demande moins de temps, les homologues plus) la réduction a suffisamment progressé; on agite alors le contenu du tube avec de l'eau et de l'éther de pétrole, on évapore l'éther sur un porte-objet et on étend avec une baguette de verre sur le résidu graisseux une goutte d'acide chlorhydrique concentré. Dans la plupart des cas on peut réunir en une goutte et séparer la partie du produit nitré, qui a échappé à la réduction; le reste est volatilisé en chauffant doucement. On peut préparer de cette manière de quantités assez petites des hydrocarbures les chlorhydrates d'aniline, de toluidine, etc.

L'iode agit très énergiquement sur l'aniline et la toluidine avec formation d'amines substituées ou plutôt de leurs iodhydrates et de produits accessoires goudronneux. En substituant aux amines libres leurs dissolutions dans les acides dilués les produits goudronneux ne sont pas formés; on obtient alors des corps bien cristallisés, des sels d'oxyacides ou des iodhydrates, selon les amines employées et la manière d'opérer; les premiers sont rouges, pas ou peu dichroïques, les derniers gris, doués d'un dichroïsme très prononcé.

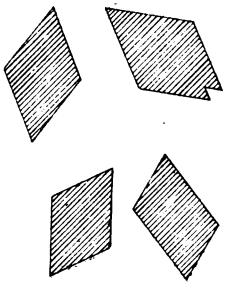
Quand on ajoute à une solution pas trop concentrée de chlorhydrate d'aniline une solution d'iode dans de l'iodure de potassium, une action visible n'a pas lieu. De petites quantités d'acide sulfurique ou de sulfate de potassium précipitent de la solution brun clair de grandes tablettes rhomboïdales et hexagonales, couleur de sang à la lumière transmise, d'un vert métallique à la lumière réfléchie; ces tablettes contiennent de l'aniline, de l'iode, de l'acide sulfurique et, autant qu'on pouvait le prouver par voie syn-

thétique, de l'acide iodhydrique. Leur formule paraît donc être analogue à celle de l'hérapathite; le manque de dichroïsme ne s'accorde cependant pas avec cette supposition. On peut remplacer l'acide sulfurique par l'acide phosphorique; les cristaux sont alors bruns et beaucoup plus solubles. Avec de l'acide chlorhydrique on obtient les aiguilles dichroïques trés soluble de l'iodhydrate.

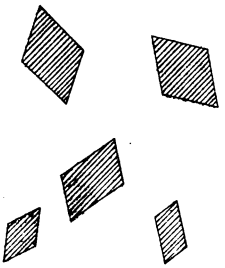
Des combinaisons pareilles sont formées en traitant les solutions neutres ou faiblement acides des chlorhydrates d'ortho- ou de paratoluidine avec de l'acide sulfurique et de l'iode. L'o-toluidine donne des tablettes rouge brun, la p-toluidine des tablettes brun jaunâtre; elles sont dichroïques toutes les deux. Les cristaux nommés en premier lieu sont brun foncé ou noirs dans la direction de l'axe, orangés dans la direction de la base; ceux nommés en second lieu sont jaunes dans la direction de l'axe, rouge brun dans la direction de la base La m-toluidine donne des carrés bruns, doués d'un dichroïsme allant jusqu'au noir.

De la v-o-xylidine, de la p-xylidine et de la s-pseudocumidine les sulfates analogues ne peuvent être obtenus qu'en solution neutre (à l'aide de K_2SO_4 ou Na_2SO_4), et même dans ce cas seulement d'une manière difficile. La v-o-xylidine et la s-pseudocumidine donnent des prismes dichroïques jaune rougeâtre, la p-xylidine des rhomboïdes rouge clair sans dichroïsme. Toutes les trois donnent de préférence (en solution acide toujours) des iodhydrates en forme de grandes tablettes grises rhomboïdales et rectangulaires (0.6 à 1.0 m. m.), qui sont très dichroïques. Dans la direction de l'axe les cristaux sont d'un jaune très clair pour la v-o-xylidine, d'un jaune brunâtre pour la p-xylidine et du bleu au noir pour la s-pseudocumidine; dans la direction de la base ils sont respectivement bleus jusqu'au noir, violets jusqu'au noir et jaune clair.

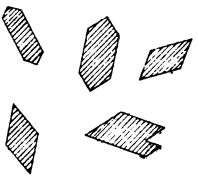
L'action de l'iode sur l'α-m-xylidine a toujours donné, tant en solution neutre qu'acide, des rectangles et des rhombes gris d'iodhydrate, brun clair dans la direction



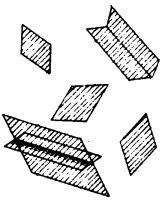
Anthracène et α-Dinitro-phénanthrènequinone.



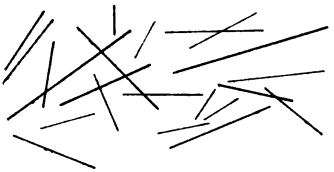
Carbazol et α-Dinitro-phénanthrènequinone.



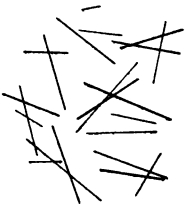
Acénaphtène et α-Dinitro-phénanthrènequinone.



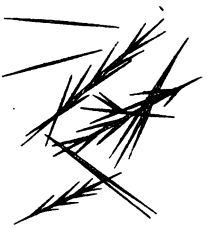
Naphtalène et α-Dinitro-phénanthrènequinone.



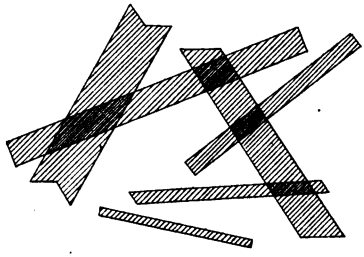
Anthracène et acide chrysamique.



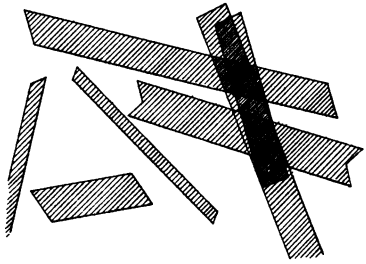
Carbazol et acide chrysamique.



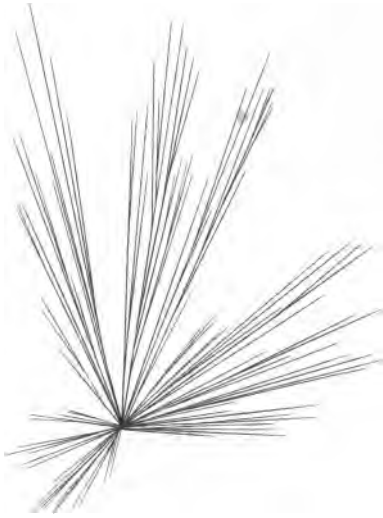
Acénaphtène et acide chrysamique.



Phénanthrène et α-Dinitrophénanthrènequinone.



Fluorène et α-Dinitrophénanthrènequinone.



Chrysène et α-Dinitrophénanthrènequinone.

de l'axe, violets jusqu'au noir dans la direction de la base.

En résumant on peut donner l'aperçu suivant des produits que donne l'action de l'iode:

1. Les solutions neutres ou acides donnent des sulfates (rouges ou bruns):

   aniline, p-toluidine, o-toluidine (plus difficilement) et m-toluidine.

   1*a*. Les cristaux du sulfate ne sont pas doués de dichroïsme: aniline.

   1*b*. Les cristaux du sulfate sont doués de dichroïsme: o-, m- et p-toluidine.

2. Les solutions neutres donnent des sulfates (rougeâtres), les solutions acides des iodhydrates gris dichroïques: v-o-xylidine, p-xylidine, s-pseudocumidine.

3. Les solutions neutres et acides donnent seulement un iodhydrate gris:

   a-m-xylidine.

Delft, Novembre 1900.

Les uréides, dérivés des sucres,

PAR M. N. SCHOORL [1]).

Afin de tâcher de démontrer aisément, dans une urine pathologique, la présence de sucre de lait, M.M. LOBRY DE BRUYN et ALBERDA VAN EKENSTEIN avaient essayé d'en préparer la dibenzaldulcite cristallisée. Dans ce but une urine normale, additionnée d'un peu de lactose, fut bouillie avec un peu d'acide chlorhydrique; le sucre interverti fut réduit par un amalgame de sodium et traité avec du benzaldéhyde et de l'acide chlorhydrique. Le mélange des dérivés benzaliques de la dulcite et de la sorbite pourrait être aisément séparé au moyen du chloroforme. Le résultat de ces expériences étant incertain et peu net, l'idée se présentait que les sucres formés par l'inversion s'étaient transformés sous l'influence de l'acide avec l'urée présente et avaient échappé ainsi en partie ou totalement à l'action réductrice de l'amalgame.

Les expériences que j'ai entreprises dans le but d'examiner cette question m'ont fait voir que cette supposition était correcte, et que sous l'influence des acides dilués l'urée

---

[1]) Voir le procès-verbal de la séance de l'Acad. roy. d'Amsterdam du 29 Déc. 1900.

réagit avec le glucose, lentement à la température ordinaire et plus rapidement à une température élevée.

T = 25°. 10 gr. de glucose et 2.5 gr. d'urée, dissous jusqu'à 50 c m. c. dans de l'acide sulfurique de 5 p. 100.

Rotation au début			20° 20′
après	5	heures	20° 10′
„	25	„	19° 5′
„	48	„	17° 40′
„	101	„	15° 15′
„	580	„	7° 0′

T = 50°. 5 gr. de glucose et 1.6 gr. d'urée, dissous jusqu'à 50 c. m. c. dans de l'acide sulfurique de 5 p. 100.

Rotation au début			10° 10′
après	42	heures	6° 10′
„	96	„	5° 10′

L'acide sulfurique ayant été éloigné au moyen de carbonate de barium, j'ai éliminé le glucose en excès par fermentation. Le liquide évaporé abandonnait après quelque temps un mélange de cristaux d'urée et d'une substance nouvelle, qui fut purifiée par recristallisation dans l'alcool dilué. En voici les propriétés et l'analyse. P. d. f. 206°; $[\alpha]_D = -23°$ (solution de 1 p. 100 à 15°).

La substance est facilement soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, très-peu soluble ou insoluble dans l'éther, l'éther de pétrole, le benzène, le chloroforme et l'acétone.

0.1705 gr. ont donné 0.237 gr. CO_2 et 0.0976 gr. H_2O.
0.121 gr. (traités d'après Kjeldahl) = 10.65 c. m. c. d'un acide à $^1/_{10}$ normal.

Trouvé:		Calculé pour $C_6H_{12}O_5 . AzCOAzH_2 (C_7H_{14}O_6Az_2)$
37.9	C	37.8
6.4	H	6.3
12.2	Az	12.6

Par ébullition de la solution aqueuse la rotation reste à peu près constante; l'échauffement avec de l'acide dilué la

rend positive. De ces expériences il résulte, que la formation du corps nouveau, dérivé du glucose et de l'urée, est une réaction réversible.

La glucosurée réduit la liqueur de Féhling, quoique plus lentement que le glucose pur. La transformation en osazone a aussi moins rapidement lieu qu'avec le sucre pur.

Avec la phénylurée on obtient une combinaison analogue du point de fus. de 223° et avec un $[\alpha]_D = -55°$ (en sol. de 1 p. 100). En voici l'analyse.

0.159 gr. ont donné 0.3014 gr. CO_2 et 0.0875 gr. H_2O.
0.151 gr. = 9.9 c. m. c. d'un acide à $^1/_{10}$ normal.

Trouvé:		Calculé pour $C_6H_{12}O_5 . AzCOAzH . C_6H_5 (C_{13}H_{18}O_6Az_2)$
51.7	C	52.4
6.1	H	6.0
9.2	Az	9.4

J'ai pu constater aussi qu'outre le glucose les autres sucres réducteurs comme le lactose, le galactose, le mannose, l'arabinose et le xylose (le fructose fait exception) réagissent également avec de l'urée, et que d'autre part non seulement la thio-urée et la phénylthio-urée, mais aussi la méthyl-, la phényl-, la benzyl- et la diméthylurée asymétrique engendrent également une réaction avec le glucose, tandis que la diméthyl-, la diéthyl- et la diphénylurée symétriques sont sans aucune action. L'on a par conséquent le droit d'admettre que la réaction entre le sucre et l'urée se passe entre l'oxygène du groupe aldéhydique et les deux atomes d'hydrogène d'un des groupes AzH_2:

$$>C = \boxed{O \qquad H_2} Az . COAzH_2$$

L'étude de ces substances sera continuée.

Amsterdam, Décembre 1900.

Lab. d. chim. organ. de l'Univ.

Sur la température d'inflammation du phosphore,

PAR *M.* F. H. EYDMAN JR.

En cherchant dans la littérature des données sur la température d'inflammation du phosphore, j'ai trouvé que ces données diffèrent beaucoup entre elles, puisqu'elles varient de 38°.1 à 75°.

M. MICHAELIS [1]) dans son édition de GRAHAM-OTTO et M. KRAUT [2]) dans le traité de GMELIN donnent 60° sans que ces savants décrivent de méthode de recherche. M. VAN 'T HOFF [3]) dit, que l'on donne souvent 40° comme la température d'inflammation, mais il ajoute, que probablement cette température variera selon les circonstances. Dans le manuel de M. DAMMER [4]) j'ai trouvé 75°, sans qu'une méthode de recherche soit donnée.

En 1883 M. MOLNAR [5]) publiait ses recherches sur ce sujet et trouvait que la température en question variait e. a. avec la quantité d'eau, contenue dans l'air employé dans

---

[1]) GRAHAM-OTTO II, 3, p. 284.

[2]) GMELIN-KRAUT I, 2, p. 119.

[3]) Vorlesungen über theoretische u. physikalische Chemie von J. H. VAN 'T HOFF I, p. 233.

[4]) Handbuch der chemischen Technologie. O. DAMMER I, p. 593.

[5]) Mathematische u. naturwissenschaftliche Berichte aus Ungarn 1883—1884, p. 421.

les expériences. Dans l'air saturé d'eau à 17° le phosphore s'inflammait à 38°.1, et dans l'air saturé à 30° la température d'inflammation s'abaissait jusqu'à 30°.1. M. Molnar opérait avec de petits morceaux de phosphore d'environ 0.3 grammes. Probablement il n'était guère possible pour ce savant d'observer la température du phosphore même, et il devait se contenter de l'observation de la température de l'air contenu dans l'appareil dont il se servait.

Dans la note suivante je donne mes expériences à ce sujet, qui se bornent jusqu'à présent à l'emploi de l'air, l'oxygène etc., saturés d'eau; les gaz dont je me suis servi étant contenus dans un gazomètre partiellement rempli d'eau à la température ambiante, et passant par un flacon laveur rempli d'eau, pour contrôler la vitesse du courant de gaz.

Dans un verre rempli d'eau j'ai placé un autre verre, en forme de tube d'essai, d'environ 30 m.M. de diamètre. Ce dernier verre est fermé par un bouchon livrant passage à un thermomètre et à deux tubes de verre. Le premier tube descend jusqu'au fond du verre, le second finit un peu au-dessous du bouchon. En faisant arriver un courant d'air par le premier tube, je pouvais faire bouillonner cet air dans le phosphore qui était submergé dans l'eau contenu dans le tube réactif.

Alors j'ai chauffé peu à peu le grand verre rempli d'eau, de sorte que la température indiquée par le thermomètre montait lentement. J'avais soin de noter cette température de demi-minute en demi-minute. Le courant d'air agitait l'eau dans le tube d'essai suffisamment pour que la température dans celui-ci fût égale. La température indiquée par le thermomètre était donc la température du phosphore, le thermomètre plongeant dans le phosphore, quand celui-ci était fondu. Les dixièmes de degrés furent évalués. D'abord j'ai employé un courant d'air. En chauffant lentement le bain-marie formé par le grand verre d'eau, la température du phospore monta assez régulièrement jusqu'au point de fusion; là, le mercure du thermomètre s'arrêta jusqu'à ce

que tout le phosphore fût fondu. A partir de ce point la température s'éleva de nouveau régulièrement. Quelquefois, en chauffant rapidement, le mercure ne restait pas tout-à-fait stationnaire pendant la fusion, mais je pouvais toujours observer un certain ralentissement.

Tout à coup, en atteignant la température d'inflammation, le phosphore se mit à brûler et subitement le mercure monta avec une grande vitesse.

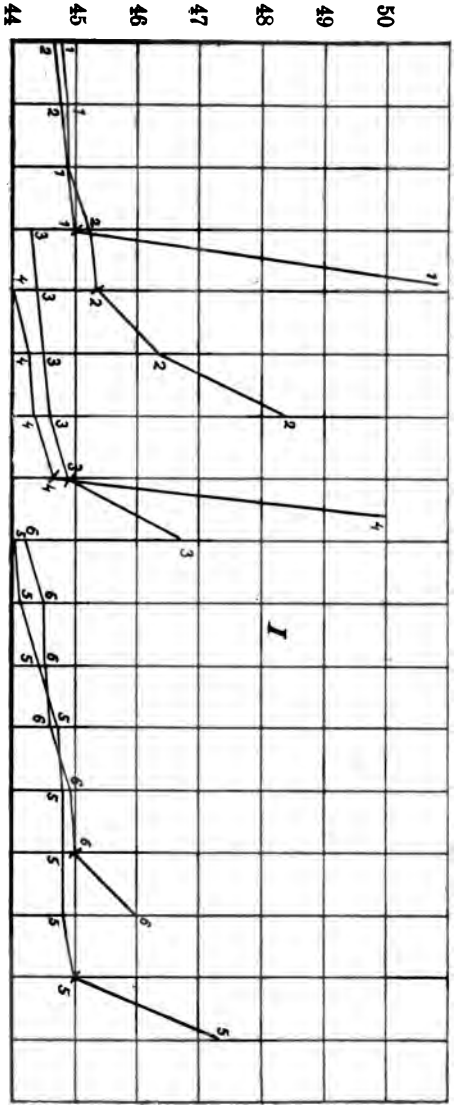
Voici le résultat des six expériences que j'ai faites.

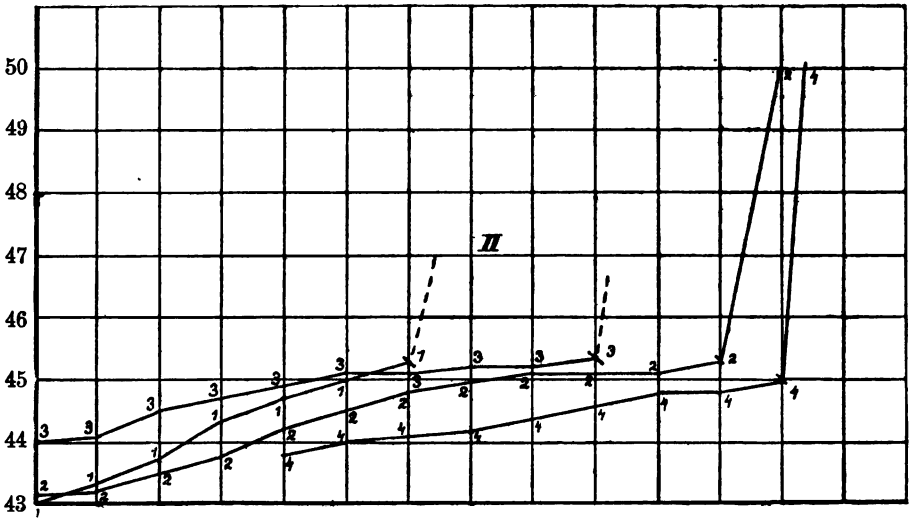
I. Phosphore s'enflammant dans l'air.

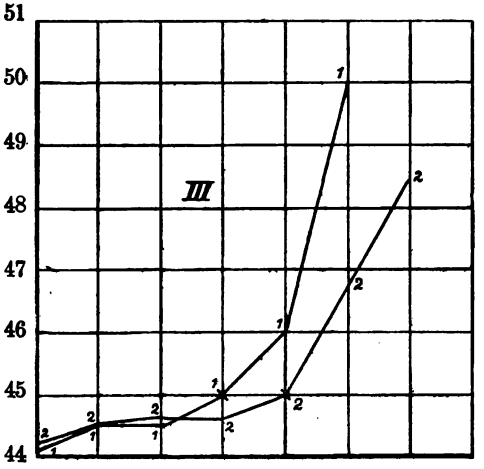
Temps.	Température.					
Minutes.	N°. 1	N°. 2	N°. 3	N°. 4	N°. 5	N°. 6
0	44.8	44.7	44.3	44.0	44.0	44.2
0.5	44.9	44.8	44.4	44.3	44.1	44.5
1	44.9	44.9	44.5	44.4	44.4	44.5
1.5	45.0	45.2	44.6	44.7	44.7	44.6
2	51.4	45.4	44.9	52.5	44.8	44.9
2.5		46.4	46.8		44.8	45.0
3		48 4			44.8	46.0
3.5					45.0	
4					47.3	

La moyenne des ces observations s'évalue à 45°.

Pour rendre ces résultats plus évidents je les ai réunis dans le tableau graphique suivant. Plus on chauffe régulièrement, plus on obtient des lignes types comme les N°. 3, 5 et 6.


50
49
48
47
46
45
44
I





Puisqu'il y a un rapport entre la concentration de l'oxygène et la température d'oxydation lente du phosphore, il me semblait intéressant de déterminer le point d'inflammation du phosphore dans l'oxygène pur, la concentration de celui-ci étant cinq fois plus grande que celle de l'oxygène atmosphérique.

Voici le résultat.

II. Phosphore s'enflammant dans l'oxygène.

Temps.	Température.			
Minutes.	N°. 1.	N°. 2.	N°. 3.	N°. 4.
0	43.0	43.1	44.0	43.8
0.5	43.3	43.2	44.1	44.0
1	43.7	43.5	44.5	44.1
1.5	44.3	43.8	44.7	44.2
2	44.7	44.2	44.9	44.4
2.5	45.—	44.5	45.1	44.6
3	45.3	44.8	45.1	44.8
3.5		45.0	45.2	44.8
4		45.1	45.2	45.0
4.5		45.1	45.3	52.5 [1])
5		45.1		
5.5		45.3		
6		50.—		

[1]) à 4.25 min.

La moyenne de ces températures s'évalue à 45.°2. Ce chiffre ne diffère que de 0°.2 de celui trouvé dans la série précédente, différence bien petite, attendu que les résultats de la première série présentent entre eux une plus grande divergence. En considérant que la température où commence la phosphorescence, c. à d. l'oxydation lente, varie notablement selon la concentration de l'oxygène [1]), il me semble que ce résultat soit bien remarquable.

---

[1]) Pour que la phoshorescence se montre

à une température de:	il faut que la pression de l'oxygène soit moins que
3°	387 m.M.
9°.3	538 „
19°.2	760 „

Dans le tableau graphique (voir p. 405) il y a deux lignes, pointillées (les N°. 1 en 3) à partir du point d'inflammation; pendant les expériences 1 et 3 le tube, par lequel l'oxygène fut introduit, se cassa par suite de la chaleur engendrée par la combustion du phosphore, ce qui rendit impossible l'observation exacte de la température au bout d'un quart de minute. Ainsi l'accélération du mercure, indiquée par la ligne pointillée, n'est donnée qu'approximativement.

La température d'inflammation ne variant pas en augmentant la pression partielle de l'oxygène, je répétai les expériences en me servant de l'air atmosphérique, dilué de son volume d'acide carbonique, de sorte que la pression partielle de l'oxygène n'était que la dixième partie d'une atmosphère.

On trouvera ci-dessous les résultats.

III. Phosphore s'enflammant dans l'air dilué.

Temps.	Température.	
Minutes	N°. 1	N°. 2
0	44.1	44.2
0.5	44.5	44.5
1	45.0	44.6
1.5	46.0	44.6
2	50.0	45.0
2.5		46.9
3		48.4

Par conséquent le phosphore s'enflamme à une température de 45°, qui ne varie pas selon la concentration de l'oxygène.

J'ai l'intention de répéter ces expériences en employant du phosphore, de l'air et de l'oxygène absolument secs.

Enschedé, Octobre 1900.

TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS.

A.

Page.

ABERSON (J. H.). Voyez: DAM (W. VAN) et ABERSON (J. H.).

ADRIANI (J. H.). Sur la nature du sorbose inactif 183

ALBERDA VAN EKENSTEIN (W.) et BRUYN (C. A. LOBRY DE). Sur quelques dérivés nouveaux appartenant à la classe des sucres. 178

—— Voyez aussi: BRUYN (C. A. LOBRY DE) et ALBERDA VAN EKENSTEIN (W.).

B.

BEHRENS (H.). Sur la distinction microchimique des hydrocarbures du goudron de houille 386

BIJL (H. C.). Voyez: BRUYN (C. A. LOBRY DE) et BIJL (H. C.).

BLANKSMA (J. J.). Méthode générale de préparation des dérivés sulfoniques au moyen de bisulfures 111

BOESEKEN (J.). Contribution à la connaissance de la réaction de Friedel et Crafts 19

Page.

BREUKELEVEEN (M. VAN). Sur quelques combinaisons cristallisées de la succinimide avec les phénols 32

—— et HORST (A. TER). Les composés de l'oxyde de carbone avec le fer et leur importance dans la technique du gaz à l'eau 27

BRUYN (B. R. DE). Voyez: HOLLEMAN (A. F.) et BRUYN (B. R. DE).

BRUYN (C. A. LOBRY DE). L'état physique de substances, insolubles dans l'eau, formées dans un milieu de gélatine. . . 236

—— Quelques remarques sur la grandeur des particules présentes dans les solutions colloïdales ou pseudo-solutions . . 251

BRUYN (C. A. LOBRY DE) et ALBERDA VAN EKENSTEIN (W.). Le d-sorbose et le l-sorbose (ψ tagatose) et leur configuration . 1

—— et BIJL (H. C.). Sur l'isodialdane (tétraldane) de Würtz . 173

D.

DAM (W. VAN) et ABERSON (J. H.). Sur la vitesse de la migration intramoléculaire des bromamides sous l'influence d'un alcali 318

DORP (W. A. VAN) et HAARST (P. M. VAN). Sur la maléinanilide 311

E.

EYDMAN (F. H.). Sur la température d'inflammation du phosphore 401

F.

FRANCHIMONT (A. P. N.). La plumiéride et son identité avec l'agoniadine (Seconde communication) 350

G.

GEUNS (J. W. VAN). L'explosivité d'un mélange de cyanure et de nitrite de potassium 186

GRESHOFF (M.). Recherches sur l'Echinopsine, nouvel alcaloïde cristallisé. 360

H.

Page

HAARST (P. M. VAN). Voyez: DORP (W. A. VAN) et HAARST (P. M. VAN).

HOLLEMAN (A. F.). Etudes sur la formation simultanée des produits de substitution isomères du benzène (Troisième mémoire). 188

—— Etudes sur la formation simultanée des produits de substitution isomères du benzène (Quatrième mémoire). . . . 364

—— et BRUYN (B. R. DE). Sur la nitration du nitrobenzène . 79

HOOGEWERFF (S.) et MEULEN (H. TER). Contribution à la connaissance de l'indican 166

HORST (A. TER). Voyez: BREUKELEVEEN (M. VAN) et HORST (A. TER)

J.

JONG (A. W. K. DE). L'action de l'acide pyruvique sur son sel d'ammonium. 259

K.

KLEY (P.). La forme cristalline de l'indigo 12

M.

MEERBURG (P. A. HZN). Sur quelques dérivés des acides pyrotartrique et glutarique (Rectification). 17

MEULEN (H. TER). Sur quelques glucosides contenant des sénévols 37

—— Voyez aussi: HOOGEWERFF (S.) et MEULEN (H. TER)

MONTAGNE (P. J.). L'action de l'acide azotique réel sur les trois acides chlorobenzoïques isomères et sur quelques-uns de leurs dérivés. 46

MULDER. (E.). Sur le peroxysulfate et le peroxyacétate d'argent (Sixième Mémoire) 115

S.

SCHERPENZEEL (L. VAN). Sur l'oxydation de la mésitylméthylcétone par le permanganate de potassium et sur la préparation de l'acide triméthylbenzoïque 377

SCHOORL (N.). Les uréides, dérivés des sucres 398

Page.

SPRING (W.). Sur la floculation des milieux troubles 204
—— Sur l'illumination de quelques sortes de verres 339

T.

TAVERNE (H. J.). Sur l'éther méthylique, l'amide et la solubilité du sel d'argent de l'acide valérianique droit (acide méthyle-2-butanoïque) 107

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES.

A.

Acénaphtène. $C_{12}H_{10}$.
Acide α-acétaminopropionique. $C_5H_9O_3Az$.
Acide azotique. L'action de l'acide azotique réel sur les trois acides chlorobenzoïques isomères et sur quelques-uns de leurs dérivés. P. J. Montagne. 46—78.
Acides chlorobenzoïques. $C_7H_5O_2Cl$
Acides chloronitrobenzoïques. $C_7H_4O_4AzCl$.
Acide diméthylglyoxylbenzoïque. $C_{11}H_{10}O_5$.
Acide glutarique. $C_5H_8O_2$.
Acide l-gulonique. $C_6H_{12}O_7$.
Acide l-idonique. $C_6H_{12}O_7$.
Acide l-idosaccharique. $C_6H_{10}O_8$.
Acide maléinphénylamique. Voir: Maléinanilide.
Acide mésitylglycolique. $C_{11}H_{14}O_3$.
Acide mésitylglyoxylique. $C_{11}H_{12}O_3$.
Acide méthyle-2-butanoïque. $C_5H_{10}O_2$.
Acide méthyle-succinique. $C_5H_8O_4$.
Acide monochlorosuccinique. $C_4H_5O_4Cl$.
Acides nitro-m-chlorobenzoïques. Analyse du mélange des deux. A. F. Holleman et B. R. de Bruyn. 200.
Acide oxyazotique. E. Mulder. Séparation. 142.

Acide oxysulfurique. E. Mulder. 136; structure, 139; séparation, 142.
Acide persulfurique. E Mulder. 136.
Acide pyrotartrique. $C_5 H_8 O_4$.
Acide pyruvique. $C_3 H_4 O_3$.
Acide triméthylbenzoïque. $C_{10} H_{12} O_2$.
Acide valérianique droit. $C_5 H_{10} O_2$.
Acide xylotrioxyglutarique. $C_5 H_8 O_7$.
Agoniadine. Voir Plumiéride.
Analyse d'un mélange des deux acides nitro-m-chlorobenzoïques. A. F. Holleman et B. R. de Bruyn. 200.
—— d'un mélange des trois dinitrobenzènes. id. 83.
Anthracène. $C_{14} H_{10}$.
Argent. Peroxyacétate, peroxyazotate, peroxysulfate. E. Mulder. 115—165. Dosage de l'azotate avec l'alcool. 143.

B.

Benzbromamide. Voir: Bromamides.
Bisulfures. Méthode générale de préparation des dérivés sulfoniques au moyen de bisulfures. J. J. Blanksma. 111.
Bromamides. Sur la vitesse de la migration intramoléculaire des bromamides sous l'influence d'un alcali. W. van Dam et J. H. Aberson. 318—338.

C.

Carbazol. $C_{12} H_9 Az$.
Carbone. Voir: Oxyde de carbone CO.
Chrysène. $C_{18} H_{12}$.
Colloïdal. Voir: Solution.
Cyanure de potassium. Voir: Potassium.

D.

Dosage de l'azotate d'argent avec de l'alcool. E. Mulder. 143.
—— du dinitrobenzène formé dans la nitration du mononitrobenzène. A. F. Holleman et B. R. de Bruyn. 98.

E.

Echinopsine. $C_{11} H_9 O Az$.

F.

Fer. Voir: Oxyde de carbone.

Floculation. Sur la floculation des milieux troubles. W. Spring. 204—235.

[Travaux antérieurs, 206. Choix du milieu trouble, 212. Floculation par l'action des acides et des sels, 214. Les troubles et le mouvement brownien, 218. Les milieux troubles dans un champ électrique, 220. Les milieux troubles et les électrolytes, 223. Résumé, 232. Bibliographie, 234 et 235].

Fluorène. $C_{13}H_{10}$.

Fumaranilide. Voir: Maléinanilide.

G.

Gaz à l'eau. Voir: Oxyde de carbone.

Gélatine. L'état physique de substances, insolubles dans l'eau, formées dans un milieu de gélatine. C. A. Lobry de Bruyn. 236—249.

Glucosides. Donnant des sénévols. H. ter Meulen. 37—45.

[Méthode physiologique de recherche. Présence dans les racines de Sisymbrium Alliaria et d'Isatis tinctoria, dans les feuilles de Cardamine pratensis, dans les graines de Raphanus sativus niger et radicula et de plusieurs variétés de Brassica].

Glucosphénylurée. $C_{13}H_{18}O_6Az_2$.

Glucosurée. $C_7H_{14}O_6Az_2$.

H.

Hydrocarbures. Sur la distinction microchimique des hydrocarbures du goudron de houille. H. Behrens. 386—397.

[I. Hydrocarbures solides. II. Hydrocarbures liquides].

I.

Idite. $C_6H_{14}O_6$.

Illumination. Sur l'illumination de quelques sortes de verre. W. Spring. 339—349.

Indican. $C_{14}H_{17}O_6Az$.

Indigo. Forme cristalline. P. Kley. 12—16.

Indol. C_8H_7Az.

Isodialdane. $C_{16}H_{28}O_6$.

M.

Maléinanile. Voir: Maléinanilide.
Maléinanilide. $C_{16}H_{14}O_2Az_2$.
Mésitylméthylcétone. $C_{11}H_{14}O$.
Métaxylène. C_8H_{10}.
Migration. Voir: Bromamides et Vitesse.

N.

Napthalène. $C_{10}H_8$.
Nitration des trois acides chlorobenzoïques. P. J. Montagne. 53—55, et de quelques-uns de leurs dérivés. 63—72.
—— de l'acide métachlorobenzoïque. A. F. Holleman et B. R. de Bruyn. 197—202.
—— du bromobenzène. A. F. Holleman et B. R. de Bruyn. 364—376.
[Détermination des quantités d'ortho- et de paranitrobromobenzène formées; I. par la méthode des points de solidification, 365; II. par la méthode des poids spécifiques, 370. Conclusion, 374].
—— du chlorobenzène. A. F. Holleman et B. R. de Bruyn. 189; à basse température 196.
—— du nitrobenzène. A. F. Holleman et B. R. de Bruyn. 79—106.
[Méthodes 81. Analyse des produits 91. Vitesse 96, 101. Influences perturbatrices 101].
Nitrite de potassium. Voir: Potassium.

O.

Orthoxylène. C_8H_{10}.
Oxyde de carbone. Composés avec le fer. M. van Breukeleveen et A. ter Horst. 27—31.

P.

Paraxylène. C_8H_{10}.
Peroxy-acétate d'argent. E. Mulder. 146—161.
Peroxy-azotate d'argent. E. Mulder. Agent oxydant 141, production 146.
Peroxy-sulfate d'argent. E. Mulder. 115—132. Préparation 115, propriétés 132, décomposition 134, 142, agent oxydant 141, vitesse de décomposition 145.

Phénanthrène. $C_{14}H_{10}$.

Phénols. Combinaisons avec la succinimide. Voir: Succinimide.

Phosphore. Sur la température d'inflammation du phosphore. F. H. Eydman. 401—407.

[Température d'inflammation dans l'air 403, dans l'oxygène 406, dans l'air dilué d'acide carbonique 407].

Plumiéride. La plumiéride et son identité avec l'agoniadine. A. P. N. Franchimont. 350—359.

[La plumiéride contient un groupe méthoxyle, 350. Détermination du poids moléculaire, 352. La plumiéride est un glycoside, 353. Identité de la plumiéride et de l'agoniadine, 357.]

Potassium. Explosivité d'un mélange de cyanure et de nitrite de potassium. J. W. van Geuns. 186—187.

Pseudocumène. C_9H_{12}.

Pseudo-solution. Voir: Solution.

Pyrène. $C_{16}H_{10}$.

R.

Réaction de Friedel et Crafts. J. Boeseken. 19—26.

S.

Sénévols. Voir: Glucosides.

Solution. Quelques remarques sur la grandeur des particules, présentes dans les solutions colloïdales ou pseudo-solutions. C. A. Lobry de Bruyn. 251—258.

Sorbite. $C_6H_{14}O_6$.

Sorbose. $C_6H_{12}O_6$.

Succinimide. $C_4H_5O_2Az$.

Sucres. Sur quelques dérivés nouveaux appartenant à la classe des sucres. W. Alberda van Ekenstein et C. A. Lobry de Bruyn. 178—182.

T.

Tagatose-ϕ. $C_6H_{12}O_6$.

Tétraldane. $C_{16}H_{28}O_6$.

Toluéne. C_7H_8.

U.

Uréides. Les uréides, dérivés des sucres. N. Schoorl. 398—400.

[Préparation de la glucosurée et de la glucosphénylurée].

V.

Vitesse. Sur la vitesse de la migration intramoléculaire des bromamides sous l'influence d'un alcali. W. van Dam et J. H. Aberson. 318—338.

[I. Influence de la concentration de la lessive de potasse. II. Influence de la température sur la vitesse de la migration intramoléculaire. III. Comparaison des vitesses de réaction pour les différentes bases].

—— Sur la vitesse de nitration du nitrobenzène. A. F. Holleman et B. R. de Bruyn. 96—105.

TABLE DES FORMULES DES SUBSTANCES ORGANIQUES.

On trouve sous la formule d'un acide ses dérivés, tels que ses sels, l'éther méthylique, le chlorure, l'amide, la méthylamide etc., et de même sous celle d'une aldéhyde sa phénylhydrazone etc.

Groupe C_1.

CO Les composés de l'oxyde de carbone avec le fer et leur importance dans la technique du gaz à l'eau. *M. van Breukeleveen* et *A. ter Horst.* 27—31.

Groupe C_3.

$C_3H_4O_3$ Acide pyruvique. L'action de l'acide pyruvique sur son sel d'ammonium. *A. W. K. de Jong.* 259—310.

[Préparation et purification 276. Dosage 280. Action sur son sel d'ammonium 282 et dosage du bioxyde de carbone se formant dans cette action 285. Pyruvate d'ammonium 298, décomposition du pyruvate d'ammonium 300].

Groupe C_4.

4 II.

$C_4H_4O_4$ Acide maléique. Voir: Maléinanilide.

4. III.

$C_4H_5O_2Az$ Succinimide. Combinaisons cristallisées avec les phénols. *M. van Breukeleveen.* 33—35.

[Combinaison avec le phénol 33, le parabromophénol 33, le paracrésol 34].

$C_4H_5O_4Cl$ Acide monochlorosuccinique. Phénylimide. *W. A. van Dorp* et *P. M. van Haarst.* 317.

Groupe C_5.

5. II.

$C_5H_8O_4$ Acide glutarique.

$C_5H_8O_4$ Acide méthylsuccinique (pyrotartrique). Point de fusion de l'amide 18 et de la méthylamide 17. *P. A. Meerburg Hzn.*

$C_5H_8O_7$ Acide xylotrioxyglutarique. Dérivé monoformalique. *W. Alberda van Ekenstein* et *C. A. Lobry de Bruyn.* 180—181.

$C_5H_{10}O_2$ Acide méthyl-2-butanoïque. Acide valérianique droit. *H. J. Taverne.* 107—110. Éther méthylique 107, amide 108, solubilité du sel d'argent 109.

5. III.

$C_5H_8O_3Az$ Acide α-acétaminopropionique. *A. W. K. de Jong.*

[Préparation par l'action de l'acide pyruvique sur son sel d'ammonium 282, par l'action de l'anhydride acétique sur l'α-alanine 288. Action de l'acide chlorhydrique et de l'hydrate de sodium 286. Propriétés cristallographiques et optiques 291. Sel d'ammonium 293, de Ba, de Ca, de Mg 294, de Zn, de Pb, de Cu et d'Ag 295, éther éthylique 296 amide 297, chlorhydrate et nitrate 297, sel double $(C_5H_8O_3Az)_2Ca + (AzO_3)_2Ca + 6H_2O$ 298.]

Groupe C_6.

C_6H_6 Benzène. Etudes sur la formation simultanée des produits de substitution isomères du benzène. 3e Mémoire. *A. F. Holleman.* 188—203.

— Distinction microchimique. *H. Behrens.* 394.

6. II.

$C_6H_2Cl_4$ Benzène tétrachloré 1. 2. 4. 5. Produit dans la réduction du m. chloronitrobenzène par l'acide chlorhydrique et l'étain. *P. J. Montagne.* 51.

$C_6H_5.Cl$ Chlorobenzène. Nitration 189—196. *A. F. Holleman* et *B. R. de Bruyn*, à basse température 196—197.

$C_6H_{10}O_8$ Acide l. idosaccharique. Dérivé dibenzalique 180. *W. Alberda van Ekenstein* et *C. A. Lobry de Bruyn.*

$C_6H_{12}O_6$ Gulose-l. Benzylphénylhydrazone. *W. Alberda van Ekenstein C. A. Lobry de Bruyn* 182.

Sorbose d- et l-. *C. A. Lobry de Bruyn* et *W. Alberda van Ekenstein* 1—11.

[Propriétés 5 et 6. Configuration 9. Identité de sorbose l. avec ψ-tagatose 9. Osazones, identité avec l. gulosazone 7, méthyl-l-sorboside 7. Réduction des sorboses par l'amalgame de sodium 7].

Sorbose inactif, vraie combinaison racémique. *H. J. Adriani.* 183—185.

$C_6H_{12}O_7$ Acide l. gulonique. Dérivé monobenzalique du lactone 180. *W. Alberda van Ekenstein* et *C A. Lobry de Bruyn.* Dérivé diformalique 181.

Acide l. idonique. Dérivé diformalique. *W. Alberda van Ekenstein* et *C. A. Lobry de Bruyn* 181.

$C_6H_{14}O_6$ Idite. Diformal-d-idite. *C. A. Lobry de Bruyn* et *W. Alberda van Ekenstein.* 8. Diformal-l-idite 9, 180. Tribenzal-d-idite 8 et l- 9.

Idite-l cristallisée. *C. A. Lobry de Bruyn* et *W. Alberda van Ekenstein.* 9.

Sorbite. Triformal-d-sorbite 8. *C. A. Lobry de Bruyn* et *W. Alberda van Ekenstein.* Dibenzal-l-sorbite 9. Triformal-l-sorbite 9. Tribenzal-d-sorbite 178. Di-p-nitrobenzal-d-sorbite 179.

6 III.

$C_6H_4O_4Az_2$ Dinitrobenzènes. Méthode d'analyse d'un mélange des trois. *A. F. Holleman* et *B. R. de Bruyn.* 83—90. Dosage du dinitrobenzène formé dans la nitration du mononitrobenzène 98

$C_6H_5O_2Az$ Nitrobenzène. Sur la nitration 79—96. *A. F. Holleman* et *B. R. de Bruyn*. Sur la vitesse de nitration 96—106.

$C_6H_{11}O_5Az$ et $C_6H_{11}O_5Az + H_2O$. Produits accessoires de la préparation de l'acide α-acétaminopropionique. *A. W. K. de Jong*. 302—307.

6. IV.

$C_6H_4O_2AzCl$ o. et p. Chloronitrobenzène. Points de solidification de mélanges. *A. F. Holleman* et *B. R. de Bruyn*. 191.

$C_6H_5O_2ClS + AlCl_3$. *J. Boeseken*.. 24.

Groupe C_7.

C_7H_8 Toluène. Distinction microchimique. *H. Behrens*. 394.

7. III.

C_7H_4AzCl o. Chlorobenzonitrile. Préparation et propriétés. *P. J. Montagne*. 50.

$C_7H_5OCl + AlCl_3$ *J. Boeseken*. 21.

$C_7H_5O_2Cl$ Acides chlorobenzoïques. *P. J. Montagne*.

[Préparation des trois acides 50—53. Nitration 53—55. Préparation et propriétés de leurs chlorures, éthers méthyliques, amides, méthyle- et diméthylamides 55—63. Action de l'acide azotique à 0° sur ces dérivés 63—68. Action de l'acide azotique à la température ordinaire 68—72. Résumé et conclusions 72—78].

Acide métachlorobenzoïque. Préparation 197. Nitration 199. Nitration à —30° 202. *A. F. Holleman* et *M. Lehmkuhl*.

$C_7H_{14}O_6Az_2$ Glucosurée. Préparation et propriétés. *N. Schoorl*. 399.

7. IV.

m. $C_7H_4O_3AzCl + AlCl_3$ *J. Boeseken*. 23.

p. $C_7H_4O_3AzCl + AlCl_3$ *J. Boeseken*. 24.

$C_7H_4O_4AzCl$ Acides chloronitrobenzoïques. *P. J. Montagne*.

[Préparation de l'acide 2 chloro- 5 nitro-, de l'acide 3 chloro- 6 nitro- et de l'acide 4 chloro- 3 nitro- et des produits accessoires 2.3 et 3.2, 53—55.

Préparation et propriétés de leurs chlorures, éthers méthyliques, amides, méthyle- et diméthylamides 55—63. L'action de l'acide azotique à 0° 63—68, à la température ordinaire 68—72. Méthylnitramide de l'acide 3 chloro- 6 nitro- 65—67. Méthylnitramide de l'acide 4 chloro- 3 nitro- 67.]

Acides m-chlorobenzoïques nitrés. Analyse du mélange des deux. *A. F. Holleman* et *B. R. de Bruyn*. 200.

Groupe C_8.

C_8H_{10} Métaxylène. Distinction microchimique. *H. Behrens*. 394.

Orthoxylène. Distinction microchimique. *H. Behrens* 394.

Paraxylène. Distinction microchimique. *H. Behrens*. 394.

8. II.

C_8H_7Az Indol. Distinction microchimique. *H. Behrens*. 393.

Groupe C_9.

C_9H_{12} Pseudocumène. Distinction microchimique. *H. Behrens* 394.

Groupe C_{10}.

$C_{10}H_8$ Naphtalène. Distinction microchimique. *H. Behrens* 386.

10. II.

$C_{10}H_{12}O_2$ Acide triméthylbenzoïque. Sur l'oxydation de la mésitylméthylcétone par le permanganate de potassium et sur la préparation de l'acide triméthylbenzoïque. *L. van Scherpenzeel*. 377—385.

[Préparation de l'acide mésitylglyoxylique, 377. Préparation de l'acide triméthylbenzoïque, 380. Formation de l'acide mésitylglycolique lors de la préparation de l'acide mésitylglyoxylique, 381. Formation d'un acide $C_{11}H_{10}O_5$, 384.

Groupe C_{11}.

11. II.

$C_{11}H_{10}O_5$ Acide diméthylglyoxylbenzoïque (?). Voir: Acide triméthylbenzoïque.

$C_{11}H_{12}O_3$ Acide mésitylglyoxylique. Voir: Acide triméthylbenzoïque.

$C_{11}H_{14}O$ Mésitylméthylcétone. Voir: Acide triméthylbenzoïque.

$C_{11}H_{14}O_3$ Acide mésitylglycolique. Voir: Acide triméthylbenzoïque.

11. III.

$C_{11}H_9AzO$ Echinopsine. Recherches sur l'Echinopsine, nouvel alcaloïde cristallisé. *M. Greshoff.* 360—363.

[Préparation, 360. Propriétés, 361. Sels, 362. Combinaisons avec le bichlorure de mercure, le biiodure de mercure, et avec l'iode, 362. Action toxique, 363.

Groupe C_{12}.

$C_{12}H_{10}$ Acénaphtène. Distinction microchimique. *H. Behrens.* 386.

12. II.

$C_{12}H_9Az$ Carbazol. Distinction microchimique. *H. Behrens.* 386.

12. III.

$C_{12}H_{10}O_2S + AlCl_3$. *J. Boeseken.* 25.

Groupe C_{13}.

$C_{13}H_{10}$ Fluorène. Distinction microchimique. *H Behrens* 386.

13. II.

$C_{13}H_{10}O + AlCl_3$. *J. Boeseken.* 22.

13. III.

m. $C_{13}H_2O_3Az + AlCl_3$. *J. Boeseken.* 24.

p. $C_{13}H_9O_3Az + AlCl_3$. *J Boeseken.* 25.

$C_{13}H_{12}O_2S + AlCl_3$. *J. Boeseken.* 25.

$C_{13}H_{12}O_3S$. *J Boeseken.* 26.

$C_{13}H_{12}O_3S + AlCl_3$. *J. Boeseken.* 26.

$C_{13}H_{18}O_6Az_2$ Glucosphénylurée. Préparation et propriétés. *N. Schoorl.* 400.

Groupe C_{14}.

$C_{14}H_{10}$ Anthracène. Distinction microchimique. *H. Behrens.* 386.

Phénanthrène. Distinction microchimique. *H. Behrens.* 386.

14. II.

$C_{14}H_{12}O + AlCl_3$. *J. Boeseken.* 22.

$C_{14}H_{12}O_2 + AlCl_3$. *J. Boeseken.* 23.

14. III.

$m.C_{14}H_{11}O_3Az + AlCl_3$. *J. Boeseken.* 24.

$p.C_{14}H_{11}O_3Az + AlCl_3$. *J. Boeseken.* 25.

$m.C_{14}H_{11}O_4Az + AlCl_3$. *J. Boeseken.* 25.

$p.C_{14}H_{11}O_4Az + AlCl_3$. *J. Boeseken.* 25.

$C_{14}H_{17}O_6Az$ Indican. *S. Hoogewerff* et *H. ter Meulen.* 166—172. Identité de l'indican des feuilles d'Indigofera leptostachya et de Polygonum tinctorium.

[Préparation 167. Propriétés 168, 169. Cristallisation avec 3 moléc. d'eau 172. Analyses 170—171. Poids moléculaire 171.]

Groupe C_{16}.

$C_{16}H_{10}$ Pyrène. Distinction microchimique. *H. Behrens.* 386.

16. II.

$C_{16}H_{28}O_6$ Isodialdane (Tétraldane). *C. A. Lobry de Bruyn* et *H. Byl.* Préparation 174. Poids moléculaire 174. Propriétés 175.

16. III.

$C_{16}H_{14}O_2Az_2$ Maléinanilide. *W. A. van Dorp* et *P. M. van Haarst.* 311—317.

[Préparation 312. Propriétés 314. Chlorhydrate 315. Combinaison avec $P_2O_2Cl_2H$ 313].

Fumaranilide. *W. A. van Dorp* et *P. M. van Haarst.* 316. Formation par la maléinanilide.

Phénylasparaginanile-chlorhydrate. Note p. 314. *W. A. van Dorp* et *P. M. van Haarst.*

Groupe C_{18}.

$C_{18}H_{12}$ Chrysène. Distinction microchimique. *H. Behrens.* 386.

ERRATA.

Page 8, ligne 5 en remontant, *lire*: diformal-d-idite *au lieu de*: triformal-d-idite.

„ 11, note 1 *lire*: dulcite *au lieu de*: sorbite.